

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-299965

(P2003-299965A)

(43) 公開日 平成15年10月21日 (2003. 10. 21)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 C 0 8 0
			A 4 G 0 6 9
37/00		37/00	A
37/02	1 0 1	37/02	1 0 1 Z
	3 0 1		3 0 1 P
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-107043(P2002-107043)

(22) 出願日 平成14年4月9日(2002. 4. 9)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 591269712

アンデス電気株式会社

青森県八戸市大字市川町字長七谷地2-672

(71) 出願人 501085566

八戸工業高等専門学校長

青森県八戸市大字田面木字上野平16番地1号

(74) 代理人 100119264

弁理士 富沢 知成

最終頁に続く

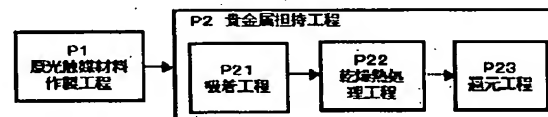
(54) 【発明の名称】 光触媒材料とその製造方法

(57) 【要約】

光触媒材料およびその製造方法

【課題】 高活性の光触媒機能を有し、光触媒材料の飛散や脱落がなくて取り扱いが容易であり、環境浄化装置等にも組み込みやすく、製造コスト低減の可能な光触媒材料を提供すること。

【解決手段】 貴金属がまだ表面に担持されていない状態の光触媒材料（原光触媒材料）を得る原光触媒材料作製工程 P 1 と、工程 P 1 により得られた原光触媒材料の表面に貴金属微粒子を担持する貴金属担持工程 P 2 により、貴金属が担持された光触媒材料を製造する。貴金属担持工程 P 2 は、原光触媒材料を貴金属化合物溶液に浸漬して貴金属粒子を光触媒材料表面に吸着、担持する吸着工程 P 2 1 と、工程 P 2 1 において貴金属が吸着、担持された光触媒材料を乾燥し次いで熱処理する乾燥熱処理工程 P 2 2 とから構成される。乾燥熱処理工程 P 2 2 の後に光触媒材料表面に担持された酸化状態の貴金属微粒子を還元する還元工程 P 2 3 を設けることもできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒材料担持体の表面に固定されるための基部、または光触媒材料担持体の表面に固定されている基部と、該基部から伸長する柱状の光触媒結晶体と、からなる光触媒材料であって、該光触媒材料の表面には貴金属微粒子が担持されていることを特徴とする、光触媒材料。

【請求項2】 光触媒材料担持体の表面に固定されるための基部、または光触媒材料担持体の表面に固定されている基部と、該基部から伸長する中空の柱状構造をとる光触媒結晶体と、からなる光触媒材料であって、該光触媒材料の表面には貴金属微粒子が担持されていることを特徴とする、光触媒材料。

【請求項3】 前記光触媒結晶体内部に光触媒粒子からなる構造が存在していることを特徴とする、請求項2に記載の光触媒材料。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の光触媒材料であって、触媒担持面積が75mm×75mmの光触媒材料担持体上に担持された担持量約0.1gの光触媒を用いてなる該光触媒材料を用いてアセトアルデヒドガスを分解させた場合に、容積20リットルのガラス製容器中のアセトアルデヒドガス濃度を20ppmから1ppm以下にするための所要時間が5分以上10分間以下であることを特徴とする、光触媒材料。

【請求項5】 前記光触媒が酸化チタンであり、前記基部が結晶核であり、前記貴金属は白金であることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれかに記載の光触媒材料。

【請求項6】 光触媒材料担持体と、該光触媒材料担持体上に担持された請求項1ないし5のいずれかに記載の光触媒材料と、からなる光触媒体。

【請求項7】 貴金属が表面に担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に貴金属微粒子を担持するための貴金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該貴金属担持工程は、光触媒材料を貴金属化合物溶液に浸漬して貴金属粒子を光触媒材料表面に吸着、担持する吸着工程と、貴金属が吸着、担持された光触媒材料を乾燥し次いで熱処理する乾燥熱処理工程と、を含むことを特徴とする、光触媒材料製造方法。

【請求項8】 前記乾燥熱処理工程の後に、前記光触媒材料表面に担持された酸化状態の貴金属微粒子を還元するための還元工程を設けることを特徴とする、請求項7に記載の光触媒材料製造方法。

【請求項9】 前記貴金属化合物がヘキサクロロ白金(VI)酸六水和物等の白金を含む化合物であることを特徴とする、請求項7または8に記載の光触媒材料製造方法。

【請求項10】 貴金属が表面に担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に貴金属を担持するための貴金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該貴金属担持工程は、スパッタリング法、真空蒸着法、またはその他の物理的蒸着法により原光触媒材料の表面に貴金属微粒子を担持させる工程であることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光触媒材料とその製造方法に関し、特に、酸化物光触媒において、特異な結晶形状と表面構造を有し、高活性の光触媒機能を得ることができる酸化物光触媒材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化チタンに代表される酸化物光触媒は、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると、光励起により光触媒機能を発現することは従来から知られている。光触媒機能の発現機構は、光励起により伝導帯に電子を生じ、価電子帯に正孔を生じることによって起る。電子の強い還元力、正孔の強い酸化力により、光触媒に接触してくる有機物や窒素酸化物を水や炭酸ガスなどに分解するものであり、防汚、防臭、抗菌機能等を有している。

【0003】 このような酸化物光触媒の防汚、防臭、抗菌機能を利用した環境浄化方法、装置が現在注目されている。つまり、昨今の水質汚染、大気汚染等の環境汚染問題に起因するものである。このような状況において、環境浄化方法の高性能化および高効率化を図るためには、酸化物光触媒自体の光触媒機能の高活性化が求められる。

【0004】 酸化物光触媒材料は通常粉末状で用いられていたため、取り扱いが非常に難しく、環境浄化装置に組み込むのは困難であった。粉末状の酸化物光触媒を固定化するために、粉末状の酸化物光触媒を有機バインダーと混合して基材上に塗布し、それを常温下または加熱して固定させる方法がある。しかし、この方法は有機物が酸化物光触媒表面の一部または大部分を覆ってしまうため、光触媒機能は粉末そのものに比べ、著しく不活性化するという欠点があった。さらに光触媒機能によって有機物である有機バインダーが分解されてしまうため、被膜強度が劣化し、粉末が次第に脱落してしまう、という耐久性に係るもう一つの大きな問題がある。光触媒機能は、光触媒が表面に露出して初めて機能を発揮するものである。無機バインダーで粉末状の酸化物光触媒を固定した場合、粉末の脱落という欠点は克服されたが、酸化物光触媒の一部をバインダーが覆うため、光触媒機能発現のために有効な表面の面積が減少し、光触媒機能が著しく低下してしまうという問題は改善されることはなかった。

【0005】 上記の粉末状酸化物光触媒の問題点を解決するべく、特開平8-266910、特開平9-192

498等に開示される真空蒸着法、特開平8-309204、特開平11-12720等に掲載されるスパッタリング法、特開平7-100378、特開平10-180118等に掲載されるゾルーゲル法など、これまで数多くの酸化チタン光触媒の作製技術が提案されている。これらの先行技術により上述の粉末状酸化チタンの問題点の解決が試みられ、光触媒機能の改善が図られているが、その高活性化という点からは、満足なものが得られてはいなかった。

【0006】上述のように光触媒機能は、光が照射される光触媒表面で起こるものである。このため光触媒機能の高活性化を目的に光触媒表面の状態を制御する技術、あるいは光触媒表面層部の結晶を制御する技術が従来から提案されている。光触媒表面の状態を制御する技術として特開平9-57912号公報、特開平10-36144号公報、特開平10-57817号公報および特開平10-231146号公報が開示されている。これら先行技術に開示される基本構成は、ガラス基板の表面に直接あるいはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面に酸化ケイ素を形成したものである。

【0007】上記の各先行技術は、酸化ケイ素膜を多孔質に形成したり、酸化チタン膜やガラス基板に微細加工を施すことにより表面上に凹凸を設けることで、光触媒機能を高める工夫をしている。

【0008】すなわち、表面に微細な凹凸を形成することで光触媒が露出する表面の面積が増大することによって光触媒機能が向上するというものであるが、必ずしも顕著な向上は達成できなかった。また基板の加工、膜の加工、下地層の挿入などコスト面でも問題があった。

【0009】光触媒表面層部を構成する結晶を制御する技術として、特開平2000-288403が開示されている。その基本構成はアナターゼ型酸化チタン結晶であり、その表面層部に存在する酸化チタンの結晶粒のうち30%以上の結晶粒の形状が楕円形又は半楕円形であり、これにより高活性の光触媒機能が得られるというものである。これは、結晶粒を楕円形又は半楕円形にすることで光触媒表面の露出する表面積が増加し、光触媒機能が向上するというものであるが、必ずしも顕著な向上は見られなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来技術においては、各種作製方法により形成された酸化チタン光触媒、また光触媒表面状態の制御および光触媒表面層部を構成する結晶を制御することで形成した酸化チタン光触媒は、一定の光触媒機能の改善が図られているが、さらに高活性の光触媒機能を有する酸化チタン光触媒が求められている。

【0011】上述の問題点に対して本発明者らは、結晶形状の制御による酸化チタン光触媒の高活性化に主眼を置

き、化学的蒸着法（以下、「CVD法」という。）、物理的蒸着法（以下、「PVD法」という。）等の各種製法、および、有機金属化合物または無機金属化合物を用いたゾルーゲル法による酸化チタン光触媒の作製について鋭意検討した。その結果、CVD法またはPVD法などの各種製法により作製した結晶核を有機金属化合物もしくは無機金属化合物から成るゾル溶液の中に入れ、または該結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して、酸化チタン結晶を該結晶核より成長させる方法を見出した。そして該結晶核より成長させた酸化チタン結晶の結晶形状が柱状結晶を成し、かつその結晶内部が中空構造を成す、柱状中空構造の結晶（以下、「柱状中空結晶」ともいう。）とすることで、高活性の光触媒機能が得られることを突き止めた。そしてこの発見に基づいて新規なる光触媒材料を発明、開発し、非公知の特許出願（特願2001-058917、特願2001-058918）を開示した。

【0012】図6は、係る既開発の柱状中空構造を有する酸化チタン結晶による光触媒材料の外観を示す模式図である。図において既開発の光触媒材料60は、光触媒材料担持体51の表面に固定されるための基部52と、該基部52から伸長する、中空の柱状構造である柱状中空構造をとる光触媒結晶53と、から主として構成されており、たとえば、ガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体51上に担持される、結晶核などの基部52から柱状中空構造の酸化チタン結晶53が成長している構造を有する（特願2001-058917、特願2001-058918）。ここで、柱状の結晶とは、角柱、円柱状等の結晶形状、または枝分かれした樹枝状の結晶形状、柱状結晶が複数本成長する途中で融合した形状などを全て含んだ総称である。

【0013】得られた光触媒材料は、担持体である基材に固着しているため、粉末状光触媒のような飛散の問題を解決することができた。また、濃度20ppmのアセトアルデヒドガスを1ppm以下にまで減少させるのに要する時間は、粉末状光触媒と比較して約50%となり、アセトアルデヒドガス分解速度が約2倍になるなど、光触媒として極めて高活性であり、大気浄化システムなどその実用化にも非常に有効なものが得られた。

【0014】しかし、光触媒技術をさらに高度化し、その応用分野を一層拡大、発展させるためには、さらなる光触媒機能の高活性化が求められる。すなわち本発明の解決しようとする課題は、本発明者らが先に提案した、高い分解性能を有する柱状中空結晶の光触媒材料を凌ぐ光触媒機能を備えた光触媒材料およびその製造方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような状況に鑑み、柱状中空酸化チタン結晶において光触媒

機能のさらなる高活性化を目的とし、柱状中空結晶の構造制御による光触媒機能の高活性化について鋭意検討した。その結果、柱状中空結晶の表面に白金等の貴金属微粒子を担持させることによりさらに高活性の光触媒機能が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本願で特許請求される発明は以下のとおりである。

【0016】(1) 光触媒材料担持体の表面に固定されるための基部、または光触媒材料担持体の表面に固定されている基部と、該基部から伸長する柱状の光触媒結晶体と、からなる光触媒材料であって、該光触媒材料の表面には貴金属微粒子が担持されていることを特徴とする、光触媒材料。

【0017】(2) 光触媒材料担持体の表面に固定されるための基部、または光触媒材料担持体の表面に固定されている基部と、該基部から伸長する中空の柱状構造をとる光触媒結晶体と、からなる光触媒材料であって、該光触媒材料の表面には貴金属微粒子が担持されていることを特徴とする、光触媒材料。

【0018】(3) 前記光触媒結晶体内部に光触媒粒子からなる構造が存在していることを特徴とする、(2)の光触媒材料。

【0019】(4) (1) ないし (3) のいずれかの光触媒材料であって、触媒担持面積が  $75\text{ mm} \times 75\text{ mm}$  の光触媒材料担持体上に担持された担持量約  $0.1\text{ g}$  の光触媒を用いてなる該光触媒材料を用いてアセトアルデヒドガスを分解させた場合に、容積  $20\text{ リットル}$  のガラス製容器中のアセトアルデヒドガス濃度を  $20\text{ ppm}$  から  $1\text{ ppm}$  以下にするための所要時間が  $5\text{ 分}$  以上  $10\text{ 分}$  間以下であることを特徴とする、光触媒材料。

【0020】(5) 前記光触媒が酸化チタンであり、前記基部が結晶核であり、前記貴金属は白金であることを特徴とする、(1) ないし (4) のいずれかの光触媒材料。

【0021】(6) 光触媒材料担持体と、該光触媒材料担持体上に担持された (1) ないし (5) のいずれかの光触媒材料と、からなる光触媒体。

【0022】(7) 貴金属が表面に担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に貴金属微粒子を担持するための貴金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該貴金属担持工程は、光触媒材料を貴金属化合物溶液に浸漬して貴金属粒子を光触媒材料表面に吸着、担持する吸着工程と、貴金属が吸着、担持された光触媒材料を乾燥し次いで熱処理する乾燥熱処理工程と、を含むことを特徴とする、光触媒材料製造方法。

【0023】(8) 前記乾燥熱処理工程の後に、前記光触媒材料表面に担持された酸化状態の貴金属微粒子を還元するための還元工程を設けることを特徴とする、

(7) の光触媒材料製造方法。

【0024】(9) 前記貴金属化合物がヘキサクロロ白金 (VI) 酸六水和物等の白金を含む化合物であることを特徴とする、(7) または (8) の光触媒材料製造方法。

【0025】(10) 貴金属が表面に担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に貴金属を担持するため貴金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該貴金属担持工程は、スパッタリング法、真空蒸着法、またはその他の物理的蒸着法により原光触媒材料の表面に貴金属微粒子を担持させる工程であることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

【0026】本発明は、本願発明者らが既に開発し、上述した非公知の特許出願において開示した柱状中空構造を有する酸化チタン光触媒結晶の表面に貴金属微粒子を担持させることにより、さらに高活性の光触媒材料を得るというものである。

【0027】前記酸化チタン光触媒結晶は、有機金属化合物または無機金属化合物のゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して該結晶核より成長させることを特徴とする。柱状中空構造を有する酸化チタン結晶自体も既に非常に高活性であるが、これに貴金属微粒子を担持させることでさらにその活性を向上させることができ、アセトアルデヒド等の有機有害物質の分解効率を約  $2\text{ 倍}$  にまで向上させることができる。

【0028】すなわち本発明に係る代表的な酸化物光触媒材料は、結晶核から成長させた柱状中空構造を有する酸化チタン結晶であって、その表面に白金等の貴金属の微粒子を担持させたものであり、その担持は、貴金属担持前の光触媒材料を貴金属化合物の溶液に浸漬して該光触媒材料の表面に貴金属微粒子を吸着させ、乾燥及び熱処理によってこれを固化することによって行う。または、スパッタ法等の PVD 法によって行う。

【0029】本発明において、光触媒結晶の形状が柱状とは、角柱状、円柱状、棒状、その他柱状の立体構造をとるものをすべて含み、また該柱状結晶は鉛直方向に真っ直ぐに伸びるもの、傾斜状に伸びるもの、湾曲しながら伸びるもの、枝状に分岐して伸びるもの、柱状結晶が複数本成長し途中で融合したもの等を含む。

【0030】結晶核はスパッタリング法、真空蒸着法等の PVD 法、または CVD 法で作製した結晶核のみならず、その種類は単結晶、多結晶、その他を広く用いることができる。また結晶核としては、通常の化学反応に見られる様に明らかに核と認められないようなもの、たとえば基板上の傷等を核の代替物とすることも可能である。柱状結晶構造は、結晶核上に一つ以上の柱状結晶を成長させ、結晶核とその上に成長させる柱状結晶が同一方位に成長し、典型的なものでは柱状結晶の内部は中空構造を有していることを特徴とする。柱状結晶構造を有

する光触媒は、従来の他の結晶形状を有するものに比べて分解対象物との接触効率が良く、分解性能が飛躍的に向上する。

【0031】なお本願発明者らは先に、本発明とは別に、柱状中空結晶の外壁部をドライエッチングやウェットエッチング等の手法を用いて一部取り除き、光触媒微粒子からなる構造を含む中空構造となっている内部を外部に露出させる技術により、外壁部を取り除かない柱状中空結晶と比較して分解性能を高める方法を、非公知の特許出願において提案した（特願2001-392804）。この方法と、本発明の貴金属微粒子担持の柱状中空結晶光触媒材料の製造方法とを併用することにより、その相乗効果によって、さらに光触媒材料の分解性能を高めることができる。

【0032】この場合、前記柱状中空結晶の中空内部構造を外部に露出させる手法としては、ドライエッチング手法、ウェットエッチング手法、機械的方法が有効である。ドライエッチング手法には物理的エッチング方法と化学的エッチング方法がある。物理的エッチング方法としてはイオンエッチング法、プラズマエッチング法等があり、化学的エッチング方法としてはガスエッチング法等がある。ウェットエッチング手法は、強無機酸、強酸化剤、フッ化物などを基礎的な組成として含むエッチング溶液を用いるものである。さらに機械的方法とは、柱状中空結晶を研磨することによって中空内部構造を表面に露出させる方法である。これらの方法により、柱状中空結晶の外壁部が一部取り除かれ、中空内部構造が外部に露出し、高活性の光触媒機能が得られる。

【0033】また、柱状中空の酸化チタン結晶作製工程において、 $15^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 105^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、または $20^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で熱処理することにより、結晶形成に大きく寄与する熱伝導速度が上昇し、柱状構造の外壁部を構成する結晶の結晶密度が低くなることによって柱状中空結晶の中空内部構造が露出し、光触媒機能の高活性化が達成される。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面によりさらに詳細に説明する。図1は本発明の光触媒材料の外観を示す模式図である。図において本光触媒材料10は、光触媒材料担持体1の表面に固定されるための基部2と、該基部2から伸長する柱状構造をとる光触媒結晶3と、該光触媒結晶3および該基部2の表面に担持された貴金属微粒子5と、から主として構成されており、たとえば、ガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体1上に担持される、結晶核などの基部2から柱状構造の酸化チタン結晶が光触媒結晶3として成長し、該基部2および該光触媒結晶3の表面には白金等の貴金属微粒子5が担持されている構造を有する。なお図は模式図であり、特に光触媒結晶3等に対する貴金属微粒子5の

大きさは強調され、またその分布状態も模式的に表したものである。

【0035】前記光触媒結晶3は、中空の柱状構造（以下、「柱状中空構造」ともいう。）をとるものとすることができ、また該光触媒結晶3内部には、図示しない光触媒微粒子からなる構造6（以下、「結晶粒子」ともいう。）が存在している構成とすることができる。

【0036】前記光触媒結晶3には酸化チタンを用い、また、前記基部2には、該光触媒結晶3を成長させるための結晶核を用いることができる。結晶核はスパッタリング法、真空蒸着法等のPVD法、またはCVD法で作製した結晶核のみならず、その種類は単結晶、多結晶、粉体、セラミックス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜のいずれでもかまわない。また、結晶核としては、通常の化学反応に見られる様に明らかに核と認められないようなもの、たとえば基板上の傷、異物の突起等のように、基板上にあつて基板とは相違する状態を有する部分を核の代替物とすることも可能である。柱状結晶構造は、結晶核上に一つ以上の柱状結晶を成長させ、結晶核とその上に成長させる柱状結晶が同一方位に成長し、典型的なものでは柱状結晶の内部は中空構造を有していることを特徴とする。

【0037】前記貴金属としては白金（以下、「Pt」とも記載する。）を用いることができるが、本発明はこれに限定されず、Ptに替えて、パラジウム（以下、「Pd」とも記載する。）、金（以下、「Au」とも記載する。）、銀（以下、「Ag」とも記載する。）、イリジウム（以下、「Ir」とも記載する。）、ロジウム（以下、「Rh」とも記載する。）、ルテニウム（以下、「Ru」とも記載する。）等を用いることもできる。

【0038】本発明の光触媒材料10は、たとえばガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体1上に担持されることにより、取り扱いやすい形態の光触媒20を構成することができる。

【0039】

【作用】図1において、本発明の光触媒材料10は、基部2において光触媒材料担持体1の表面に固定されていて、該基部2から伸長する光触媒結晶3および該基部2の表面にはPt等の貴金属の微粒子が担持された状態となっている。光触媒結晶3は柱状構造をとることによりその表面積が増大しており、既に光触媒機能が高活性となっているが、その表面に貴金属微粒子が担持されていることによりアセトアルデヒド等の有機有害物質の分解効率はさらに高くなり、貴金属微粒子を担持しない場合と比較して、約2倍の分解効率が得られる。

【0040】たとえば、本発明の光触媒材料10においては、触媒担持面積が $75\text{mm} \times 75\text{mm}$ の光触媒材料担持体上に担持された担持量約0.1gの光触媒を用い

てなる該光触媒材料10を用いてアセトアルデヒドガスを分解させた場合に、容積20L（リットル）のガラス製容器中のアセトアルデヒドガス濃度を20ppmから1ppm以下にするための所要時間を10分間以下、さらには6分間にまで短縮することができる。貴金属微粒子を担持しない場合であっても、従来の粉末状光触媒では約30分間を要するところ、15分程度で1ppm以下の濃度に達するため、該条件での分解効率は約2倍を示し、相当の分解性能向上が達成されたのであるが、本発明ではこれをさらに上回る分解性能が達成される。上記条件で、本発明の光触媒材料を従来の粉末状光触媒と比較すると、分解の所要時間は約4分の1から5分の1程度にまで短縮され、約4倍ないし5倍の分解効率を得られる。

【0041】酸化チタン光触媒にPt等の貴金属を担持することにより光触媒機能が高活性になるのは、光触媒への励起光の吸収により伝導帯に励起された励起電子が貴金属微粒子上に集められプールされ、同時に正孔が光触媒表面に吸着している有機有害物質に向かい移動することによって、強制的に電子－正孔対の再結合確率が減少する状態が形成されるためである。すなわち、電子－正孔対の電荷分離状態の形成によりこれらの再結合が抑制され、周囲の酸素および正孔による光触媒反応および有機有害物質の酸化分解が促進されて、光触媒活性の高感度化が達成されるものである。

【0042】図2は、本発明の光触媒材料製造方法の一つについて、その構成を示すフロー図である。図において本発明の製造方法は、貴金属がまだ表面に担持されていない状態の光触媒材料（原光触媒材料）を得るための原光触媒材料作製工程P1と、該工程P1により得られた原光触媒材料の表面に貴金属微粒子を担持するための貴金属担持工程P2とからなり、該貴金属担持工程P2は、該原光触媒材料を貴金属化合物溶液に浸漬して貴金属粒子を光触媒材料表面に吸着、担持する吸着工程P21と、該工程P21において貴金属が吸着、担持された光触媒材料を乾燥し次いで熱処理する乾燥熱処理工程P22と、から構成される。

【0043】図において本製造方法では、前記乾燥熱処理工程P22の後に、前記光触媒材料表面に担持された酸化状態の貴金属微粒子を還元するための還元工程P23を設けることができる。

【0044】図において本製造方法では、前記貴金属化合物としてヘキサクロロ白金（VI）酸六水和物（以下、「 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 」とも記載する。）等の白金を含む化合物を用いることとすることができる。白金を含む化合物としては、溶液を調製することができるものである限り、その他にも各種のものをを用いることができる。

【0045】

【作用】図において本発明の光触媒材料製造方法では、

原光触媒材料作製工程P1において貴金属がまだ表面に担持されていない状態の光触媒材料（原光触媒材料）が得られ、次いで貴金属担持工程P2において該工程P1により得られた原光触媒材料の表面に、ヘキサクロロ白金（VI）酸六水和物等白金を含む化合物など貴金属微粒子が担持されるが、該貴金属担持工程P2のうち吸着工程P21において該原光触媒材料は貴金属化合物溶液に浸漬されて貴金属粒子が光触媒材料表面に吸着、担持され、次いで乾燥熱処理工程P22において該工程P21で貴金属が吸着、担持された光触媒材料が乾燥され次いで熱処理されて、本発明の貴金属微粒子が担持された柱状構造の光触媒材料が製造される。

【0046】前記乾燥熱処理工程P22を経ることによって、貴金属微粒子を担持しない柱状構造の光触媒材料よりも光触媒機能が高活性化した本発明の光触媒材料を製造することができるが、さらに該工程P22の後に還元工程P23を設けてこれを経ることによって、前記光触媒材料表面に担持された酸化状態の貴金属微粒子は還元され、光触媒機能をさらに高活性化することができる。

【0047】図3は、本発明の他の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。図において本発明の製造方法は、貴金属がまだ表面に担持されていない状態の光触媒材料（以下、「原光触媒材料」ともいう。）を得るための原光触媒材料作製工程P1と、該工程P1により得られた原光触媒材料の表面に貴金属微粒子を担持するための貴金属担持工程P3とからなり、該貴金属担持工程P3は、スパッタリング法、真空蒸着法、またはその他のPVD法により原光触媒材料の表面に貴金属微粒子を担持させるPVD工程P3である。したがって本方法では、原光触媒材料作製工程P1において貴金属がまだ表面に担持されていない状態の光触媒材料（原光触媒材料）が得られ、PVD工程P3において該原光触媒材料の表面に貴金属微粒子が担持されて、本発明の光触媒材料が製造される。

【0048】前記PVD工程P3において原光触媒材料に蒸着、担持させることのできる貴金属としては、Ptを始めとして、Pd、Au、Agなど各種の貴金属を用いることができる。

【0049】図4は、図2および図3における原光触媒材料作製工程P1の構成を示すフロー図である。図4において、図2および図3における原光触媒材料作製工程P1は、光触媒材料10の基部1とするための結晶核S1を、有機金属化合物または無機金属化合物を含むゾル溶液S2に浸漬し、または光触媒材料10の基部1とするための結晶核S1に有機金属化合物または無機金属化合物を含むゾル溶液S2を塗布して、ゲル化による光触媒材料の原型M3を得るためのゲル化工程31と、該ゲル化工程31により得られた該原型M3を乾燥して固化し、固化した原型M4を得るための固化工程32と、該



固化した原型M4を熱処理して、柱状構造または柱状中空構造をとる光触媒結晶3を有する原光触媒材料M5を得るための熱処理工程33と、から主として構成される。

【0050】図において、ゲル化工程31により、光触媒材料10の基部1とするための結晶核S1は、有機金属化合物または無機金属化合物を含むゾル溶液S2に浸漬され、または光触媒材料10の基部1とするための結晶核S1に有機金属化合物または無機金属化合物を含むゾル溶液S2が塗布されて、ゲル化による光触媒材料の原型M3が得られ、次いで固化工程32により、該ゲル化工程31により得られた該原型M3は乾燥されて固化し、固化した原型M4が得られ、次いで熱処理工程33により、該固化した原型M4は熱処理されて、柱状構造または柱状中空構造をとる光触媒結晶3を有する原光触媒材料M5が得られる。

【0051】図5は、上述した本発明に係る二通りの光触媒材料製造方法によりPtを担持する例について、その工程を示したフロー図である。図において湿式法として示される貴金属化合物溶液を用いる方法では、柱状酸化チタン光触媒はヘキサクロロ白金(VI)酸六水和物溶液に浸漬され、次いで150℃で60分間乾燥され、次いで大気中において450℃で120分間熱処理され、次いで選択的に450℃雰囲気中で120分間水素還元処理され、Pt担持柱状酸化チタン光触媒が作製される。これは、出発原料である柱状酸化チタン光触媒に比べ、約2倍の分解性能を示す。

【0052】図において一方、物理的蒸着法(PVD法)では、柱状酸化チタン光触媒はスパッタ法によりPt微粒子が担持され、Pt担持柱状酸化チタン光触媒が作製される。これは、出発原料である柱状酸化チタン光触媒に比べ、約2倍の分解性能を示す。

【0053】図5の湿式法により、Ptを担持させた柱状構造光触媒材料を作製する方法について、さらに詳細に説明する。

＜原光触媒材料の作製＞まず本発明で出発原料とする、貴金属がまだ担持されていない柱状構造光触媒材料は、有機金属化合物、または無機金属化合物を用いて作製することができる。有機金属化合物を用いて作製する場合は、有機金属化合物から成るゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理を施すことにより、結晶核上に柱状構造または柱状中空構造を有する酸化チタン結晶を、ガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体表面において形成する。

【0054】すなわち、有機金属化合物からなるゾル溶液は、有機溶媒、水、酸を混合し調製した溶液に、チタニウムテトライソプロポキシド(以下、「TTIP」という。)等の有機金属化合物を攪拌しながら滴下、混合して得る。

【0055】このようにして得たゾル溶液中に、各種作製法により作製した結晶核を浸漬し、または各種作製法により作製した結晶核に前記のようにして得たゾル溶液を塗布し、乾燥固化、熱処理を施すことにより、結晶核上に酸化チタン結晶を形成する。一例として、固化は到達温度150℃～200℃、保持時間2時間の条件で、また熱処理は電気炉中で昇温速度10℃/min、到達温度500℃～600℃、保持時間2時間の条件で、それぞれ行うことができる。

【0056】各種作製法が可能な結晶核の作製のうち、噴霧熱分解法(以下、「SPD法」ともいう。)による酸化チタン結晶膜の作製は、本願発明者らによる非公知の特許出願(特願2001-181969等)に示されている方法に従えば、TTIP等の有機金属化合物に有機溶媒を加えて原料液とし、これを噴霧熱分解(SP D)装置を用いて、基板等の光触媒材料担持体に噴霧することにより行う。具体的な作製例を挙げると、たとえば原料液としては、TTIPにアセチルアセトン(以下、「Hacac」と記す。)をmol比(Hacac/TTIP)1.0で添加し、これをイソプロピルアルコールで希釈し、攪拌することによって調製する。SP D装置による成膜条件は、噴霧圧力0.3MPa、噴霧量1.0ml/sec、噴霧時間0.5ml/回、基板温度450℃、噴霧回数200回、とすることにより、走査型電子顕微鏡(以下、「SEM」と記す。)による表面観察上、大きさ30nm～100nmの結晶から構成される酸化チタン結晶膜を、本発明の光触媒材料の出発原料を構成するための結晶核すなわち基部として得ることができる。

【0057】＜担持する貴金属の原料溶液＞Pt化合物としてヘキサクロロ白金(VI)酸六水和物を用いる場合、これを水で希釈し、吸着に適する濃度のPt溶液を調製する。濃度は、たとえば $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (リットル)に調整して用いることができる。

【0058】原料溶液濃度は、 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (リットル)程度以上のものから用いることができる。溶液濃度が低く、原料溶液が希薄であるほど、原光触媒材料の表面に担持される金属の粒子径を微粒子化することができ、光触媒機能向上の効果が得られる。したがって、溶液濃度を変化させることにより光触媒材料のPt等貴金属微粒子の粒子径を1～数十nm程度の範囲で制御することが可能と考えられる。

【0059】＜吸着工程—白金吸着法＞Pt溶液中に、原光触媒材料(柱状構造または柱状中空構造の酸化チタン光触媒材料)が担持体上に担持された光触媒体を浸漬し、溶液中のPtを酸化チタン表面に、平衡濃度に達するまで吸着させる(平衡吸着法)。なお、過剰濃度のPtは吸着されない。

【0060】Ptを原光触媒材料上に吸着、担持させるには、前記平衡吸着法の他にイオン交換法等、適宜の吸

着手法により行うことも可能である。

【0061】＜乾燥熱処理工程＞原光触媒材料にPtを担持した後、光触媒体を水で洗浄し、原光触媒材料表面の余剰のPt溶液を除去する。その後光触媒体を、150℃で1時間等の適宜の条件で乾燥させる。次いで光触媒体を、空気中にて450℃で2時間等の適宜の条件により、熱処理する。なお、水洗浄工程は省略することができる。

【0062】＜還元工程＞酸化チタン光触媒にPtを担持し、空气中で熱処理した状態では、Pt表面は酸化状態にある。これを水素雰囲気中で還元する。たとえば石英ガラス管に光触媒体を充填して、450℃で2時間、水素-アルゴン混合ガスや純水素ガスを用いる、等の適宜の条件により、還元処理を行うことができる。以上の処理を経て、湿式法による、Ptを担持させた柱状構造光触媒材料を作製することができる。

【0063】

【実施例】以下、実施例と比較例による試験結果について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0064】＜結晶核、柱状構造光触媒材料の作製＞中性洗剤、イソプロピルアルコール、純水で洗浄処理を施した、無アルカリガラス、およびシリカ繊維フィルター（アドバンテック製 QR-100）を基板として用い、その基板表面において、有機金属化合物から成るゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理を施すことにより、結晶核上に柱状中空構造を有する酸化チタン結晶を形成し、それぞれ酸化チタン基板、および酸化チタンフィルターとした。触媒担持面積は75mm×75mmとし、酸化チタン担持量は約0.1gとした。なお以下においても、同様の触媒担持面積および酸化チタン担持量とした。

【0065】有機金属化合物からなるゾル溶液の調整方法としては、1、3-ブタンジオール：35g、H<sub>2</sub>O：0.4g、硝酸：0.5gを混合して溶液とし、この溶液にチタニウムテトライソプロポキシド（以下、「TTIP」と記す。）5gを攪拌しながら滴下し、その後4時間常温にて攪拌しゾル溶液を得た。

【0066】このようにして得たゾル溶液中に、各種作製法により作製した結晶核を浸漬し、または各種作製法により作製した結晶核に前記のようにして得たゾル溶液を塗布し、乾燥固化、熱処理を施すことにより、結晶核上に酸化チタン結晶を形成した。固化は乾燥機中で到達温度150℃～200℃、保持時間2時間の条件で行った。熱処理は電気炉中で昇温速度10℃/min、到達温度500℃～600℃、保持時間2時間の条件で行った。

【0067】各種作製法による結晶核の作製のうち、SPD法による酸化チタン結晶膜の作製方法は、本願発明者らによる非公知の特許出願（特願2001-1819

69等）に示されている方法に従い、次のように調製した。すなわち、原料液は、TTIPにアセチルアセトン（以下、「Hacac」と記す。）をmol比（Hacac/TTIP）1.0で添加し、これをイソプロピルアルコールで希釈し、攪拌することによって調製した。噴霧熱分解（SPD）装置（（株）メイック製 YKII）による成膜条件は、噴霧圧力0.3MPa、噴霧量1.0ml/sec、噴霧時間0.5ml/回、基板温度450℃、噴霧回数200回、で行った。SPD法により作製した酸化チタン結晶膜は、走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」と記す。）による表面観察により、大きさ30nm～100nmの結晶から構成されていることが確認された。

【0068】＜湿式法による貴金属の担持＞

1. 担持する貴金属の原料溶液

ヘキサクロロ白金（VI）酸六水和物（H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O、関東化学製・特級）を蒸留水で希釈し、濃度を $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ （リットル）に調整した。

【0069】2. 吸着工程—白金吸着法

Pt溶液中に、原酸化チタン光触媒材料が担持されてなる上記酸化チタン基板、および酸化チタンフィルターを浸漬し、24時間放置した。この操作により溶液中のPtを酸化チタン表面に、平衡濃度に達するまで吸着させた。

【0070】3. 乾燥熱処理工程

酸化チタン基板、および酸化チタンフィルターにPtを担持した後、これらを純水で洗浄し、原光触媒材料表面の余剰のPt溶液を除去した。その後、150℃で1時間乾燥させ、次いで空気中にて450℃で2時間熱処理した。

【0071】4. 還元工程

酸化チタン光触媒にPtを担持し、空气中で熱処理した状態では、Pt表面は酸化状態にあるため、これを水素雰囲気中で還元した。石英ガラス管に酸化チタン基板、および酸化チタンフィルターを充填して、450℃で2時間、10容量%水素-アルゴン混合ガスで還元処理した。

【0072】＜実施例1 湿式法によるPt担持光触媒材料＞上述の湿式法により、柱状中空酸化チタン光触媒材料にPtを担持させ、本実施例の酸化チタン基板、および酸化チタンフィルター（以下、「酸化チタン基板等」という。）を作製した。ただし還元工程の処理は行わなかった。得られた光触媒材料は、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径1～50nm程度のPt微粒子が担持されていると予想される。

【0073】＜実施例2 還元工程を含む湿式法によるPt担持光触媒材料＞上述の湿式法により、柱状中空酸化チタン光触媒材料にPtを担持させ、本実施例の酸化チタン基板等を作製した。本実施例では還元工程の処理を行った。得られた光触媒材料は、柱状中空構造の酸化



チタン結晶表面に粒径1～50nm程度のPt微粒子が担持されていると予想される。

【0074】＜実施例3 PVD法によるPt担持光触媒材料＞PVD法により、柱状中空酸化チタン光触媒材料にPtを担持させ、本実施例の酸化チタン基板、および酸化チタンフィルターを作製した。RFマグネトロンスパッタリング装置（日本真空技術（株）、SH-350EL-TO6）を用いたスパッタ法により行った。成膜室内に柱状中空構造の酸化チタン光触媒材料が担持されてなる前記酸化チタン基板等を、Ptターゲットに対向させて載置した。ターゲットは、ターゲット純度99.99%以上のPtターゲットを用いた。油回転ポンプにより成膜室内を10Paまで排気した後、ターボ分子ポンプで排気を行い、成膜室内を所定の真空中にした。次いで、純度99.999%以上のアルゴンガスを導入して成膜室内をアルゴン雰囲気とした。このとき、所定のアルゴンガス圧力（スパッタ圧力）になるように、導入ガス流量とメインバルブの開閉度を調節した。そして直流電源によりPtターゲットに電力を印加してPtのスパッタリングを行い、載置された酸化チタン基板等を回転速度3rpmで回転させながら、その表面にPt微粒子を担持させた。Pt膜の形成ではなくPt微粒子の担持が目的なので、3分間の短時間で処理を行った。得られた光触媒材料は、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径1～50nm程度のPt微粒子が担持されていると予想される。

【0075】＜比較例1 Pt担持しない柱状中空構造光触媒材料＞上述のPt微粒子担持処理を施さない柱状中空構造の酸化チタン基板等を比較例1とした。

【0076】＜比較例2 市販の粉末状光触媒材料＞市販の粉末状光触媒材料（日本アエロジル製 P-25）を比較例2とした。SEMを用いた表面観察では、これは、粒径20～30nm程度の酸化チタン粒子から構成されていた。

【0077】表1に各実施例および比較例の作製法概要を示す。

【0078】

【表1】

	酸化チタン光触媒の種類	貴金属担持処理の有無および担持方法
実施例1	柱状中空酸化チタン光触媒	湿式法にてPt担持 H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ・6H <sub>2</sub> O溶液に浸漬 →乾燥(150℃、60min) →熱処理(450℃、120min 大気中)
実施例2	柱状中空酸化チタン光触媒	湿式法にてPt担持 H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ・6H <sub>2</sub> O溶液に浸漬 →乾燥(150℃、60min) →熱処理(450℃、120min 大気中) →還元処理(450℃、120min H <sub>2</sub> -Ar雰囲気中)
実施例3	柱状中空酸化チタン光触媒	物理的蒸着法にてPt担持 スパッタリング法にてPt担持
比較例1	柱状中空酸化チタン光触媒	Pt担持なし
比較例2	粉末状光触媒	Pt担持なし

【0079】＜特性評価方法＞光触媒機能の評価として、有害物質であるアセトアルデヒドの分解試験を実施した。試験方法は、まず、作製した酸化チタン光触媒体（触媒担持面積75mm×75mm、酸化チタン担持量約0.1g）を容積20L（リットル）のガラス製の容器に入れ、容器内を人工空気で置換したのち、アセトアルデヒドガスを20ppmとなるように容器内に注入した。次に、波長254nmの殺菌灯を酸化チタン光触媒体に照射し、容器内のアセトアルデヒド濃度が1ppm以下になるまでに要する時間をガスモニターにて測定し

た。作製した酸化チタン光触媒体の表面観察は、SEMにより行った。用いた人工空気（日本酸素（株）製）のガス組成は、窒素78%、酸素21%、アルゴン0.9%、炭酸ガス（CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>）0.03%、残りは水分である。

【0080】表2に各実施例および比較例における特性評価結果を示す。

【0081】

【表2】

	アセトアルデヒド分解時間 (20ppm→1ppm以下になる までの時間)
実施例1	8min
実施例2	6min
実施例3	6min
比較例1	15min
比較例2	28min

【0082】表2の結果から以下のことがわかる。柱状中空構造の酸化チタン結晶光触媒材料であって、Pt微粒子担持処理を施していない比較例1は、高さ3000～5000nm、巾300～500nmの柱状中空結晶である光触媒結晶体からなる集合体を形成していることが、SEM観察により確認された。アセトアルデヒドの分解時間は1.5minであり、後述する比較例2と比較して約2分の1にまで分解所要時間が短縮され、分解効率は約2倍にまで向上し、本発明の貴金属微粒子担持技術を適用しない段階のものであっても、既に従来技術よりも十分に分解性能が高く、高活性の光触媒機能を有するものであることが示された。

【0083】粉末状の光触媒材料である比較例2は、粒径20～30nmの酸化チタン粒子が多数存在していることがSEM観察により確認された。アセトアルデヒドの分解時間は28minだった。

【0084】上記比較例1および2に対し、実施例1～3は、柱状中空構造を有する酸化チタン結晶光触媒材料であって、上述の貴金属担持処理を施すことにより、柱状中空構造の酸化チタン結晶光触媒の表面に粒径1～50nmのPt微粒子を担持させたものである。以下に各実施例の結果を示す。

【0085】実施例1は、湿式法により柱状中空構造の酸化チタン光触媒にPt微粒子を担持させた光触媒材料である。得られた光触媒材料は、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径1～50nm程度のPt微粒子が担持されていると予想される。

【0086】所定容積空間内における濃度20ppmのアセトアルデヒドガスを1ppm以下に低減するのに要する時間、すなわちアセトアルデヒドの分解時間は8minであり、比較例2の28minと比較して分解時間は3分の1以下にまで短縮することができ、分解効率は3倍以上にまで向上し、従来技術の特性を極めて大きく

改良することができた。また、比較例1の15minと比較しても分解時間は約2分の1にまで短縮することができ、分解効率は約2倍にまで向上し、先になされた本願発明者らによる柱状中空構造の酸化チタン光触媒材料の特性をも大幅に改良することができ、非常に分解性能が高く、高活性の光触媒機能を有する光触媒材料であることが示された。

【0087】実施例2は、還元処理を含む湿式法により柱状中空構造の酸化チタン光触媒にPt微粒子を担持させた光触媒材料である。得られた光触媒材料は、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径1～50nm程度のPt微粒子が担持されていると予想される。

【0088】所定容積空間内における濃度20ppmのアセトアルデヒドガスを1ppm以下に低減するのに要する時間、すなわちアセトアルデヒドの分解時間は6minであり、比較例2の28minと比較して分解時間は4分の1～5分の1程度にまで短縮することができ、分解効率は約4～5倍程度にまで向上し、従来技術の特性を極めて大きく改良することができた。また、比較例1の15minと比較しても分解時間は5分の2にまで短縮することができ、分解効率は2.5倍にまで向上し、先になされた本願発明者らによる柱状中空構造の酸化チタン光触媒材料の特性をも大幅に改良することができ、非常に分解性能が高く、高活性の光触媒機能を有する光触媒材料であることが示された。

【0089】また、実施例2の特性は実施例1の分解性能をも凌ぐものであり、貴金属微粒子担持処理では酸化チタン光触媒表面に担持された貴金属の還元処理により、光触媒機能が一層高感度のものとなることが示された。

【0090】実施例3は、PVD法の一つであるスパッタ法により柱状中空構造の酸化チタン光触媒にPt微粒子を担持させた光触媒材料である。得られた光触媒材料

は、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径1〜50 nm程度のPt微粒子が担持されていると予想される。

【0091】所定容積空間内における濃度20ppmのアセトアルデヒドガスを1ppm以下に低減するのに要する時間、すなわちアセトアルデヒドの分解時間は6minであり、比較例2の28minと比較して分解時間は4分の1〜5分の1程度にまで短縮することができ、分解効率は約4〜5倍程度にまで向上し、従来技術の特性を極めて大きく改良することができた。また、比較例1の15minと比較しても分解時間は5分の2にまで短縮することができ、分解効率は2.5倍にまで向上し、先になされた本願発明者らによる柱状中空構造の酸化チタン光触媒材料の特性をも大幅に改良することができ、非常に分解性能が高く、高活性の光触媒機能を有する光触媒材料であることが示された。

【0092】実施例1〜3ではPtを担持貴金属としたが、その他、Pd、Au、Ir、Rh、Ruを光触媒の表面に担持させても、光触媒機能の高活性化を達成することができる。このことは実験により確認済みである。

【0093】なお、特性評価はアセトアルデヒドだけではなく、トルエン、キシレン、スチレン、トリメチルアミン等他の有機化合物でも行い、本発明の貴金属担持の光触媒材料はこれらにおいてもアセトアルデヒドの場合と同様の分解性能、高活性の光触媒機能を有することが確認された。

【0094】

【発明の効果】本発明に係る光触媒材料によれば、以上のように構成されているため、極めて高活性の光触媒機能を達成することができる。また、光触媒材料の飛散や脱落がなくて取り扱いが容易であり、環境浄化装置等にも組み込みやすく、製造コストを低減することができ

る。

【0095】さらに本発明に係る光触媒材料は、極めて高活性の光触媒機能により、清浄機能、抗菌機能、脱臭機能、防汚機能等において顕著な効果を有し、空気清浄機、脱臭機、冷暖房機等の各種空調機器あるいは清水器や水質浄化機器などの環境浄化装置に、広く応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光触媒材料の外観を示す模式図である。

【図2】本発明の光触媒材料製造方法の一つについて、その構成を示すフロー図である。

【図3】本発明の他の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。

【図4】図2および図3における原光触媒材料作製工程P1の構成を示すフロー図である。

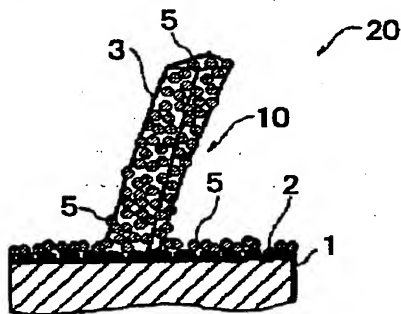
【図5】Ptを担持する例について、その工程を示したフロー図である。

【図6】既開発の柱状中空構造を有する酸化チタン結晶による光触媒材料の外観を示す模式図である。

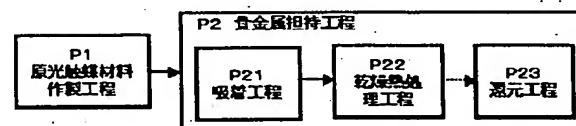
【符号の説明】

1、51…光触媒材料担持体、2、52…基部（結晶核）、3、53…光触媒結晶体（柱状構造の酸化チタン結晶）、5…貴金属微粒子、10、60…光触媒材料、20、70…光触媒体、P1…原光触媒材料作製工程、P2…貴金属担持工程、P3…貴金属担持工程（PVD工程）、P21…吸着工程、P22…乾燥熟処理工程、P23…還元工程、31…ゲル化工程、32…固化工程、33…熟処理工程、S1…結晶核、S2…ゾル溶液、M3…光触媒材料の原型、M4…固化した原型、M5…原光触媒材料

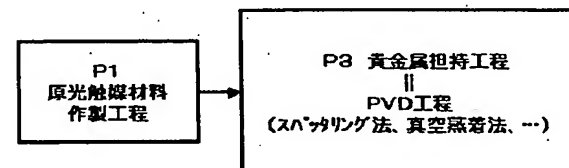
【図1】



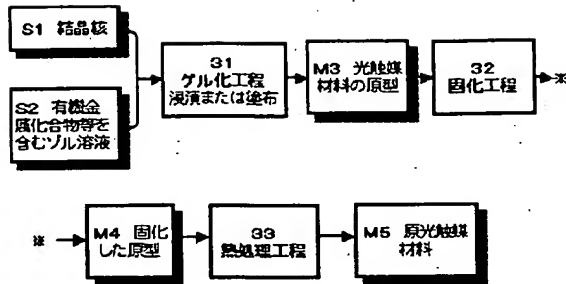
【図2】



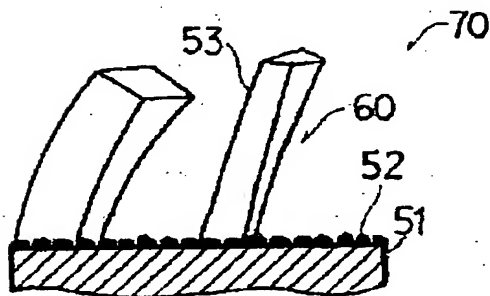
【図3】



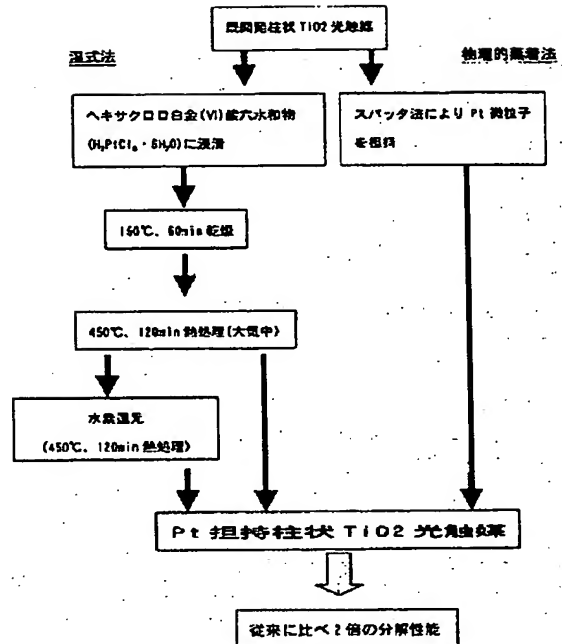
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
B 01 J 37/18  
// A 61 L 9/00

(72) 発明者 長谷川 章  
青森県八戸市田面木字上野平16番1号 八戸工業高等専門学校内  
(72) 発明者 壬生 隆史  
青森県八戸市大字根城字丹後平33-15  
(72) 発明者 工藤 武志  
青森県八戸市大字市川町字長七谷地2番672号 アンデス電気株式会社内  
(72) 発明者 中村 友字子  
青森県八戸市大字市川町字長七谷地2番672号 アンデス電気株式会社内

F I テーマコード (参考)  
B 01 J 37/18  
A 61 L 9/00 C

(72) 発明者 類家 東  
青森県八戸市大字市川町字長七谷地2番672号 アンデス電気株式会社内  
F ターム (参考) 4C080 AA07 BB04 BB05 CC02 CC09  
HH05 JJ01 KK08 LL03 MM02  
NN01 QQ03  
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B  
BA48A BB08C BB20C BC32A  
BC33A BC69A BC75A BC75B  
BD12C CA17 CD10 DA05  
EA06 EB01 EC27 EC28 FA01  
FA02 FA03 FB02 FB08 FB14  
FB23 FB30 FB44 FB80 FC02

---

CLAIMS

---

[Claim 1] the base for being fixed to the front face of photocatalyst ingredient support or the base currently fixed to the front face of photocatalyst ingredient support, and the photocatalyst crystalline of the shape of a column elongated from this base -- since -- the photocatalyst ingredient which is a becoming photocatalyst ingredient and is characterized by the noble-metals particle being supported by the front face of this photocatalyst ingredient.

[Claim 2] the base for being fixed to the front face of photocatalyst ingredient support or the base currently fixed to the front face of photocatalyst ingredient support, and the photocatalyst crystalline which takes the columnar structure of the hollow elongated from this base -- since -- the photocatalyst ingredient which is a becoming photocatalyst ingredient and is characterized by the noble-metals particle being supported by the front face of this photocatalyst ingredient.

[Claim 3] The photocatalyst ingredient according to claim 2 characterized by the structure which consists of a photocatalyst particle existing in the interior of said photocatalyst crystalline.

[Claim 4] When acetaldehyde gas is made to decompose using this photocatalyst ingredient that comes to use the photocatalyst of 0.1g of support \*\*\*\* supported on the photocatalyst ingredient support whose catalyst support area it is a photocatalyst ingredient according to claim 1 to 3, and is 75mmx75mm The photocatalyst ingredient characterized by the duration for setting acetaldehyde gas concentration in a glass container with a volume of 20l. to 1 ppm or less from 20 ppm being below for 5 minutes to 10 minutes.

[Claim 5] It is the photocatalyst ingredient according to claim 1 to 4 which said photocatalyst is titanium oxide, and said base is a crystalline nucleus, and is characterized by said noble metals being platinum.

[Claim 6] photocatalyst ingredient support and the photocatalyst ingredient according to claim 1 to 5 supported on this photocatalyst ingredient support -- since -- the becoming photocatalyst object.

[Claim 7] The original photocatalyst ingredient production process of obtaining the photocatalyst ingredient with which noble metals are not supported by the front face, It is the photocatalyst ingredient manufacture approach which consists of a noble-metals support process for supporting a noble-metals particle on the front face of the obtained original photocatalyst ingredient. This noble-metals support process The photocatalyst

ingredient manufacture approach characterized by including the adsorption process which is immersed in a noble-metals compound solution, adsorbs a noble-metals particle on a photocatalyst ingredient front face, and supports a photocatalyst ingredient, and the desiccation heat treatment process which noble metals dry the photocatalyst ingredient adsorbed and supported, and subsequently heat-treat.

[Claim 8] The photocatalyst ingredient manufacture approach according to claim 7 characterized by establishing the reduction process for returning the noble-metals particle of the oxidation state supported by said photocatalyst ingredient front face after said desiccation heat treatment process.

[Claim 9] The photocatalyst ingredient manufacture approach according to claim 7 or 8 characterized by being the compound with which said noble-metals compound contains platinum, such as hexa chloro (platinum VI) acid 6 hydrate.

[Claim 10] It is the photocatalyst ingredient manufacture approach which is the photocatalyst ingredient manufacture approach which serves as the original photocatalyst ingredient production process of obtaining the photocatalyst ingredient with which noble metals are not supported by the front face from a noble-metals support process in order to support noble metals on the front face of the obtained original photocatalyst ingredient, and is characterized by for this noble-metals support process to be a process which makes the front face of a original photocatalyst ingredient support a noble-metals particle with the sputtering method, a vacuum deposition method, or other physical vapor deposition.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a photocatalyst ingredient and its manufacture approach, in an oxide photocatalyst, especially this invention has the unique shape of crystal form and a unique surface structure, and relates to the oxide photocatalyst ingredient which can obtain the photocatalyst function of high activity, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the oxide photocatalyst represented by titanium oxide irradiates the light of wavelength with the energy more than the band gap, discovering a photocatalyst function by optical pumping is known from the former. The manifestation device of a photocatalyst function originates in producing an electron in a conduction band by optical pumping, and producing an electron hole in a valence band. By strong electronic reducing power and the strong oxidizing power of an electron hole, the organic substance and nitrogen oxides in contact with a photocatalyst are disassembled into water, carbon dioxide gas, etc., and it has antifouling, deodorization, an antibacterial function, etc.

[0003] Current attention of the environmental purification approach and equipment using antifouling of such an oxide photocatalyst, deodorization, and an antibacterial function is



carried out. That is, it originates in environmental pollution problems, such as water pollution of these days, and air pollution. In such a situation, in order to attain high-performance-izing and efficient-izing of the environmental purification approach, high activation of the photocatalyst function of the oxide photocatalyst itself is called for. [0004] Since the oxide photocatalyst ingredient was usually powdered and it was used, handling was very difficult and it was difficult to include in an environmental purge. Since a powder-like oxide photocatalyst is fixed, a powder-like oxide photocatalyst is mixed with an organic binder, and it applies on a base material, and about it, it heats and there is the bottom of ordinary temperature or the approach of making it fix. However, in order that, as for this approach, the organic substance might cover most oxide photocatalyst most [ parts or ], the photocatalyst function had the fault of inactivating remarkably, compared with the powder itself. Since the organic binder which is the organic substance will furthermore be disassembled by the photocatalyst function, coat reinforcement deteriorates and there is another big problem concerning the endurance that powder will be omitted gradually. A photocatalyst function demonstrates a function only after a photocatalyst is exposed to a front face. Although the fault of powdered omission was conquered when a powder-like oxide photocatalyst was fixed with an inorganic binder, as for the problem that for a wrap reason the area of the effective front face for a photocatalyst functional manifestation will decrease, and a photocatalyst function will fall remarkably, a binder has not been improved in some oxide photocatalysts.

[0005] The production technique of many oxide photocatalysts is proposed until now [, such as a sol-gel method indicated by the sputtering method indicated by the vacuum deposition method indicated by JP,8-266910,A, JP,9-192498,A, etc., JP,8-309204,A, JP,11-12720,A, etc., JP,7-100378,A, JP,10-180118,A, etc. in order to solve the trouble of the above-mentioned powdered oxide photocatalyst ]. Although solution of the trouble of an above-mentioned powdered oxide was tried by these advanced technology and the improvement of a photocatalyst function was achieved, the satisfactory thing was not obtained from the point of the high activation.

[0006] A photocatalyst function takes place as mentioned above in the photocatalyst body surface where light is irradiated. For this reason, the technique which controls the surface state of a photocatalyst object for the purpose of high activation of a photocatalyst function, or the technique which controls the crystal of a photocatalyst body surface layer is proposed from the former. A publication-number No. 57912 [ nine to ] official report, JP,10-36144,A, the publication-number No. 57817 [ ten to ] official report, and the publication-number No. 231146 [ ten to ] official report are indicated as a technique which controls the surface state of a photocatalyst object. The titanium oxide layer as a photocatalyst is formed in the front face of a glass substrate through the substrate film for direct or alkali cutoff, and the basic configuration indicated by these advanced technology forms silicon oxide in the front face of this titanium oxide layer.

[0007] By forming the silicon oxide film in porosity, or performing micro processing to the titanium oxide film or a glass substrate, each above-mentioned advanced technology is preparing irregularity on a front face, and is carrying out the work which raises a photocatalyst function.

[0008] That is, although it is said that the photocatalyst function improved when the area of the front face which a photocatalyst exposes by forming detailed irregularity in a front

face increases, remarkable improvement was not necessarily able to be attained. Moreover, processing of a substrate, processing of the film, insertion of a substrate layer, etc. had a problem also in respect of cost.

[0009] The publication number 2000-288403 is indicated as a technique which controls the crystal which constitutes a photocatalyst body surface layer. It is an anatase mold titanium oxide crystal, the configuration of 30% or more of crystal grain is an ellipse form or a half-ellipse form among the crystal grain of the titanium oxide which exists in the surface section, and the photocatalyst function of high activity is obtained by this by the basic configuration: Although the surface area to which a photocatalyst object exposes crystal grain by making it an ellipse form or a half-ellipse form increases and it is said that the photocatalyst function of this improved, remarkable improvement was not necessarily found.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the conventional technique mentioned above, although the improvement of the photocatalyst function that the oxide photocatalyst formed by controlling the crystal which constitutes control of the oxide photocatalyst formed by the various production approaches and a photocatalyst body surface condition and the surface layer section of a photocatalyst object is fixed is achieved, the oxide photocatalyst which has the photocatalyst function of further high activity is called for.

[0011] To the above-mentioned trouble, invention-in-this-application persons put the chief aim on high activation of the oxide photocatalyst by crystal form-like control, and considered wholeheartedly production of the oxide photocatalyst by the sol-gel method using various processes, such as chemical vapor deposition (henceforth a "CVD method"), and physical vapor deposition (henceforth "PVD"), and an organometallic compound, or inorganic metallic compounds. Consequently, the crystalline nucleus produced by various processes, such as a CVD method or PVD, was put in into the sol solution which consists of an organometallic compound or inorganic metallic compounds, or the sol solution was applied and heat-treated [ solidified and ] to this crystalline nucleus, and the approach of growing up a titanium oxide crystal from this crystalline nucleus was found out. And it traced that the photocatalyst function of high activity was obtained by considering as the crystal (henceforth a "pillar-shaped hollow crystal") of the pillar-shaped hollow structure where the shape of crystal form of the titanium oxide crystal grown up from this crystalline germ accomplishes a columnar crystal, and the interior of a crystal constitutes hollow structure. And it was based on this discovery, the new photocatalyst ingredient was invented and developed, and it indicated to the patent application (an application for patent 2001-058917, application for patent 2001-058918) of non-\*\*\*\*.

[0012] Drawing 6 is the mimetic diagram showing the appearance of the photocatalyst ingredient by the titanium oxide crystal which has the pillar-shaped hollow structure where it has developed [ starting ]. The base 52 to fix the developed photocatalyst ingredient 60 to the front face of the photocatalyst ingredient support 51 in drawing, It is mainly constituted. the photocatalyst crystalline 53 which takes the pillar-shaped hollow structure which is elongated from this base 52, and which is a columnar structure in the air -- since -- Are supported on the photocatalyst ingredient support 51, such as various kinds of substrates, such as fiber which has glass, a metal, the ceramics, or network

structure. It has the structure where the titanium oxide crystal 53 of pillar-shaped hollow structure is growing from the bases 52, such as a crystalline germ; (an application for patent 2001-058917, application for patent 2001-058918). Here, a column-like crystal is a generic name including all the configurations united as a prism, the shape of crystal form of cylindrical \*\*, the shape of crystal form of the arborescence which branched, and two or more columnar crystals grew.

[0013] Since the obtained photocatalyst ingredient had fixed to the base material which is support, it was able to solve the problem of scattering like an end of complications-like photocatalyst. Moreover, the time amount which takes acetaldehyde gas with a concentration of 20 ppm to decrease 1 ppm or less became about 50% as compared with the powdered photocatalyst, acetaldehyde gas catabolic rate is high activity very much as a photocatalyst, such as doubling [ about ], and the thing very effective also in the utilization, such as an atmospheric-air purification system, was obtained.

[0014] However, in order to develop a photocatalyst technique further, to expand the applicable field and to develop it further, high activation of the further photocatalyst function is called for. That is, the technical problem which is going to solve this invention is offering the photocatalyst ingredient equipped with the photocatalyst function enduring the photocatalyst ingredient of the pillar-shaped hollow crystal which has high resolvability ability which invention-in-this-application persons' proposed previously, and its manufacture approach.

[0015]

[Means for Solving the Problem] Invention-in-this-application persons considered wholeheartedly high activation of the photocatalyst function by structure control of a pillar-shaped hollow crystal for the purpose of the further high activation of a photocatalyst function in the pillar-shaped hollow titanium oxide crystal in view of such a situation. Consequently, it came to complete a header and this invention for the photocatalyst function of further high activity being obtained by making the front face of a pillar-shaped hollow crystal support noble-metals particles, such as platinum. That is, the invention by which a patent claim is carried out by this application is as follows.

[0016] (1) the base for being fixed to the front face of photocatalyst ingredient support or the base currently fixed to the front face of photocatalyst ingredient support, and the photocatalyst crystalline of the shape of a column elongated from this base -- since -- the photocatalyst ingredient which is a becoming photocatalyst ingredient and is characterized by the noble-metals particle being supported by the front face of this photocatalyst ingredient.

[0017] (2) the base for being fixed to the front face of photocatalyst ingredient support or the base currently fixed to the front face of photocatalyst ingredient support, and the photocatalyst crystalline which takes the columnar structure of the hollow elongated from this base -- since -- the photocatalyst ingredient which is a becoming photocatalyst ingredient and is characterized by the noble-metals particle being supported by the front face of this photocatalyst ingredient.

[0018] (3) (Two) photocatalyst ingredients characterized by the structure which consists of a photocatalyst particle existing in the interior of said photocatalyst crystalline.

[0019] When acetaldehyde gas is made to decompose using this photocatalyst ingredient that comes to use the photocatalyst of 0.1g of support \*\*\*\* supported on the photocatalyst ingredient support whose catalyst support area it is the photocatalyst

ingredient of either (4), (1) or (3), and is 75mmx75mm The photocatalyst ingredient characterized by the duration for setting acetaldehyde gas concentration in a glass container with a volume of 20l. to 1 ppm or less from 20 ppm being below for 5 minutes to 10 minutes.

[0020] (5) It is the photocatalyst ingredient of either [ which said photocatalyst is titanium oxide, and said base is a crystalline nucleus, and is characterized by said noble metals being platinum ] (1) thru/or (4).

[0021] (6) photocatalyst ingredient support and the photocatalyst ingredient of either (1) supported on this photocatalyst ingredient support thru/or (5) -- since -- the becoming photocatalyst object.

[0022] (7) The original photocatalyst ingredient production process of obtaining the photocatalyst ingredient with which noble metals are not supported by the front face, It is the photocatalyst ingredient manufacture approach which consists of a noble-metals support process for supporting a noble-metals particle on the front face of the obtained original photocatalyst ingredient. This noble-metals support process The photocatalyst ingredient manufacture approach characterized by including the adsorption process which is immersed in a noble-metals compound solution, adsorbs a noble-metals particle on a photocatalyst ingredient front face, and supports a photocatalyst ingredient, and the desiccation heat treatment process which noble metals dry the photocatalyst ingredient adsorbed and supported, and subsequently heat-treat.

[0023] (8) The (7) photocatalyst ingredient manufacture approaches characterized by establishing the reduction process for returning the noble-metals particle of the oxidation state supported by said photocatalyst ingredient front face after said desiccation heat treatment process.

[0024] (9) (7) or the (8) photocatalyst ingredient manufacture approaches which are characterized by being the compound with which said noble-metals compound contains platinum, such as hexa chloro (platinum VI) acid 6 hydrate.

[0025] (10) It is the photocatalyst ingredient manufacture approach which is the photocatalyst ingredient manufacture approach which serves as the original photocatalyst ingredient production process of obtaining the photocatalyst ingredient with which noble metals are not supported by the front face from a noble-metals support process in order to support noble metals on the front face of the obtained original photocatalyst ingredient, and is characterized by for this noble-metals support process to be a process which makes the front face of a original photocatalyst ingredient support a noble-metals particle with the sputtering method, a vacuum deposition method, or other physical vapor deposition.

[0026] This invention obtains the photocatalyst ingredient of further high activity, when invention-in-this-application persons make the front face of the titanium oxide photocatalyst crystal which has the pillar-shaped hollow structure which already developed and was indicated in the patent application of non-\*\*\*\* mentioned above support a noble-metals particle.

[0027] Said titanium oxide photocatalyst crystal is characterized by putting in a crystalline nucleus into the sol solution of an organometallic compound or inorganic metallic compounds, or solidifying and heat-treating [ apply and ] a sol solution to a crystalline nucleus, and making it grow up from this crystalline nucleus. Although the titanium oxide crystal itself which has pillar-shaped hollow structure is very already high activity, the activity can be further raised by making this support a noble-metals particle,

and the decomposition effectiveness of organic harmful matter, such as an acetaldehyde, can be raised even twice [ about ].

[0028] That is, the typical oxide photocatalyst ingredient concerning this invention is a titanium oxide crystal which has the pillar-shaped hollow structure where it was made to grow up from a crystalline germ, and the front face is made to support the particle of noble metals, such as platinum, and the support is immersed in the solution of a noble-metals compound in the photocatalyst ingredient before noble-metals support, makes a noble-metals particle stick to the front face of this photocatalyst ingredient, and is performed by solidifying this by desiccation and heat treatment. Or it carries out by PVD, such as a spatter.

[0029] In this invention, this columnar crystal contains what is straightly extended in the direction of a vertical, the thing extended in the shape of an inclination, the extended thing, the thing which branches in the shape of a branch and is extended, the thing which two or more columnar crystals grew and was united on the way, curving, including all the things that take the spacial configuration of the other shape of a prismatic form, cylindrical, a cylinder, and a column as the configuration of a photocatalyst crystal is pillar-shaped.

[0030] Not only the crystalline nucleus that produced the crystalline nucleus with PVD, such as the sputtering method and a vacuum deposition method, or a CVD method but its class can use a single crystal, the polycrystalline substance, and others widely. Moreover, it is also possible to use as a nuclear alternative the blemish on a thing which is seen by the usual chemical reaction and which is not clearly accepted to be a nucleus like, for example, a substrate, etc. as a crystalline nucleus. Columnar crystal structure grows up one or more columnar crystals on a crystalline nucleus, a crystalline nucleus and the columnar crystal grown up on it grow up to be the same bearing, and the interior of a columnar crystal is characterized by having hollow structure in a typical thing. The photocatalyst which has columnar crystal structure has good contacting efficiency with a decomposition object compared with what has other shape of conventional crystal form, and its resolvability ability improves by leaps and bounds.

[0031] in addition , previously apart from this invention , invention in this application persons removed the outer wall section of a pillar-shaped hollow crystal in part using technique , such as dry etching and wet etching , and proposed the approach of raise resolvability ability as compared with the pillar-shaped hollow crystal which do not remove the outer wall section in the patent application of non-\*\*\*\* with the technique of expose outside the interior used as hollow structure including the structure which consist of a photocatalyst particle (application for patent 2001-392804 ) . That synergistic effect can raise the resolvability ability of a photocatalyst ingredient further by using together this approach and the manufacture approach of the pillar-shaped hollow crystall luminescence catalyst ingredient noble-metals particle support of this invention.

[0032] In this case, as the technique of exposing the hollow internal structure of said pillar-shaped hollow crystal outside, the dry etching technique, the wet etching technique, and the mechanical approach are effective. There are the physical etching approach and the chemical etching approach in the dry etching technique. As the physical etching approach, there are an ion etching method, the plasma-etching method, etc., and there is the vapor etching method etc. as the chemical etching approach. The etching solution which contains a strong inorganic acid, an oxidant, a fluoride, etc. as a fundamental

presentation is used for the wet etching technique. Furthermore, the mechanical approach is an approach of exposing a hollow internal structure on a front face, by grinding a pillar-shaped hollow crystal. By these approaches, a part of outer wall section of a pillar-shaped hollow crystal is removed, a hollow internal structure is outside exposed, and the photocatalyst function of high activity is obtained.

[0033] Moreover, in the titanium oxide crystal production process of pillar-shaped hollow, by heat-treating with the programming rate of 15 degrees C / min - 105 degrees C / min, or 20 degrees C / min - 100 degrees C / min, the heat-conduction rate which contributes to crystal formation greatly rises, when the crystal consistency of the crystal which constitutes the outer wall section of a columnar structure becomes low, the hollow internal structure of a pillar-shaped hollow crystal is exposed, and high activation of a photocatalyst function is attained.

[0034]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, a drawing explains this invention to a detail further. Drawing 1 is the mimetic diagram showing the appearance of the photocatalyst ingredient of this invention. The base 2 to fix this photocatalyst ingredient 10 to the front face of the photocatalyst ingredient support 1 in drawing, It is mainly constituted. the noble-metals particle 5 supported by the front face of this base 2 to the photocatalyst crystalline 3 which takes the columnar structure to elongate, this photocatalyst crystalline 3, and this base 2 -- since -- Are supported on the photocatalyst ingredient support 1, such as various kinds of substrates, such as fiber which has glass, a metal, the ceramics, or network structure. The titanium oxide crystal of a columnar structure grows as a photocatalyst crystalline 3 from the bases 2, such as a crystalline germ, and it has the structure where the noble-metals particles 5, such as platinum, are supported, in the front face of this base 2 and this photocatalyst crystalline 3. In addition, drawing is a mimetic diagram, and especially the magnitude of the noble-metals particle 5 to photocatalyst crystalline 3 grade is emphasized, and also expresses the distribution condition typically.

[0035] Said photocatalyst crystalline 3 can be considered as the configuration in which the structure 6 (henceforth a "crystal grain child") which consists of a photocatalyst particle which shall take a columnar structure (henceforth "pillar-shaped hollow structure") in the air, and is not illustrated inside [ photocatalyst crystalline 3 ] this exists.

[0036] The crystalline nucleus for growing up this photocatalyst crystalline 3 can be used for said base 2 at said photocatalyst crystalline 3, using titanium oxide. Any of a single crystal, the polycrystalline substance, fine particles, the ceramics, the metaled thermal oxidation film, and an oxide film on anode are sufficient not only as the crystalline nucleus which produced the crystalline nucleus with PVD, such as the sputtering method and a vacuum deposition method, or a CVD method but its class. Moreover, it is also possible to use as a nuclear alternative the part which has the condition that are on a substrate and it is different from a substrate like the blemish on a thing which is seen by the usual chemical reaction, and which is not clearly accepted to be a nucleus like, for example, a substrate, and the projection of a foreign matter as a crystalline nucleus. Columnar crystal structure grows up one or more columnar crystals on a crystalline nucleus, a crystalline nucleus and the columnar crystal grown up on it grow up to be the same bearing, and the interior of a columnar crystal is characterized by having hollow structure in a typical thing.

[0037] Although platinum (it is hereafter indicated also as "Pt".) can be used as said



noble metals It is not limited to this, but it changes to Pt, and this invention is palladium (it is hereafter indicated also as "Pd"). Gold (it is hereafter indicated also as "Au"). Silver (it is hereafter indicated also as "Ag"). Iridium (it is hereafter indicated also as "Ir"). Rhodium (it is hereafter indicated also as "Rh"). Ruthenium (it is hereafter indicated also as "Ru"). etc. -- it can also use.

[0038] The photocatalyst ingredient 10 of this invention can constitute the photocatalyst object 20 of the gestalt which is easy to deal with it by being supported on the photocatalyst ingredient support 1, such as various kinds of substrates, such as fiber which has glass, a metal, the ceramics, or network structure.

[0039]

[Function] In drawing 1, it is fixed to the front face of the photocatalyst ingredient support 1 in the base 2, and the photocatalyst ingredient 10 of this invention is in the condition that the particle of noble metals, such as Pt, was supported, in the front face of the photocatalyst crystalline 3 elongated from this base 2; and this base 2. When the photocatalyst crystalline 3 takes a columnar structure, the surface area is increasing, the photocatalyst function already serves as high activity, but when the noble-metals particle is supported by the front face, the decomposition effectiveness of organic harmful matter, such as an acetaldehyde, becomes still higher, and the decomposition effectiveness of being twice [ about ] many as this is acquired as compared with the case where a noble-metals particle is not supported.

[0040] For example, it sets into the photocatalyst ingredient 10 of this invention. When acetaldehyde gas is made to decompose using this photocatalyst ingredient 10 that comes to use the photocatalyst of 0.1g of support \*\*\*\* supported on the photocatalyst ingredient support whose catalyst support area is 75mmx75mm The duration for setting acetaldehyde gas concentration in the glass container of volume 20L (liter) to 1 ppm or less from 20 ppm can be shortened even below for 10 minutes and in 6 more minutes. Although the decomposition effectiveness in these conditions showed twice [ about ] and the considerable improvement in resolvability ability was attained since the concentration of 1 ppm or less was reached in about 15 minutes the place which the conventional powdered photocatalyst takes for about 30 minutes even if it is the case where a noble-metals particle is not supported, the resolvability ability exceeding this further is attained in this invention. On the above-mentioned conditions, as compared with the conventional powdered photocatalyst, the duration of decomposition is shortened by about 1/4 to about 1/5, and one about 4 times thru/or 5 times the decomposition effectiveness of this is obtained in the photocatalyst ingredient of this invention.

[0041] When the excitation electrons excited by the conduction band by the excitation absorption of light to a photocatalyst are collected on a noble-metals particle, it is pooled and an electron hole moves to coincidence toward the organic harmful matter to which it is sticking on the photocatalyst front face, a photocatalyst function becomes high activity by supporting noble metals, such as Pt, to a titanium oxide photocatalyst, because the condition that the recombination probability of an electronic-electron hole pair decreases compulsorily is formed. That is, such recombination is controlled by formation of the charge separation condition of an electronic-electron hole pair, the oxidative degradation of the photocatalysis by surrounding oxygen and a surrounding electron hole and organic harmful matter is promoted, and high sensitivity-ization of photocatalyst activity is attained.

[0042] Drawing 2 is the flow Fig. showing the configuration about one of the photocatalyst ingredient manufacture approaches of this invention. The original photocatalyst ingredient production process P1 for the manufacture approach of this invention to obtain the photocatalyst ingredient in the condition that noble metals are not supported by the front face yet (original photocatalyst ingredient), in drawing, It consists of a noble-metals support process P2 for supporting a noble-metals particle on the front face of the original photocatalyst ingredient obtained according to this process P1. This noble-metals support process P2 the desiccation heat treatment process P22 which dries the photocatalyst ingredient with which this original photocatalyst ingredient was set at the adsorption process P21 which is immersed in a noble-metals compound solution, and adsorbs and supports a noble-metals particle on a photocatalyst ingredient front face, and this process P21, it adsorbed and noble metals were supported, and is subsequently heat-treated -- since -- it is constituted.

[0043] In drawing, the reduction process P23 for returning the noble-metals particle of the oxidation state supported by said photocatalyst ingredient front face can be established after said desiccation heat treatment process P22 by this manufacture approach.

[0044] Suppose that the compound which contains platinum, such as hexa chloro (platinum VI) acid 6 hydrate (" $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ " is indicated hereafter.), as said noble-metals compound is used by this manufacture approach in drawing. As a compound containing platinum, as long as a solution can be prepared, various kinds of things can be used.

[0045]

[Function] In drawing by the photocatalyst ingredient manufacture approach of this invention The photocatalyst ingredient in the condition that noble metals are not supported by the front face yet in the original photocatalyst ingredient production process P1 (original photocatalyst ingredient) is obtained. Subsequently, although a noble-metals particle, such as a compound containing platinum, such as hexa chloro (platinum VI) acid 6 hydrate, is supported by the front face of the original photocatalyst ingredient obtained according to this process P1 in the noble-metals support process P2 Among these noble-metals support processes P2, in an adsorption process P21, it is immersed in a noble-metals compound solution, and a noble-metals particle sticks to this original photocatalyst ingredient on a photocatalyst ingredient front face. The photocatalyst ingredient with which it was supported, and it set subsequently to the desiccation heat treatment process P22, and it adsorbed and noble metals were supported with this process P21 is dried, subsequently it heat-treats, and the photocatalyst ingredient of a columnar structure with which the noble-metals particle of this invention was supported is manufactured.

[0046] Although the photocatalyst ingredient of this invention which the photocatalyst function high-activated rather than the photocatalyst ingredient of the columnar structure which does not support a noble-metals particle by passing through said desiccation heat treatment process P22 can be manufactured, by establishing the reduction process P23 after this process P22 further, and passing through this, it is returned and the noble-metals particle of the oxidation state supported by said photocatalyst ingredient front face can high-activate a photocatalyst function further.

[0047] Drawing 3 is the flow Fig. showing the configuration about other photocatalyst

ingredient manufacture approaches of this invention. The original photocatalyst ingredient production process P1 for the manufacture approach of this invention to obtain the photocatalyst ingredient in the condition that noble metals are not supported by the front face yet (henceforth the "Hara photocatalyst ingredient"), in drawing, It consists of a noble-metals support process P3 for supporting a noble-metals particle on the front face of the original photocatalyst ingredient obtained according to this process P1. This noble-metals support process P3 It is the PVD process P3 which makes the front face of a original photocatalyst ingredient support a noble-metals particle by the sputtering method, the vacuum deposition method, or other PVD. Therefore, the photocatalyst ingredient in the condition that noble metals are not supported by the front face yet in the original photocatalyst ingredient production process P1 (original photocatalyst ingredient) is obtained, a noble-metals particle is supported with this approach by the front face of this original photocatalyst ingredient in the PVD process P3, and the photocatalyst ingredient of this invention is manufactured.

[0048] As noble metals which set at said PVD process P3, and can vapor-deposit into a original photocatalyst ingredient and it can be made to support, various kinds of noble metals, such as Pd, Au, Ag, etc. including Pt, can be used.

[0049] Drawing 4 is the flow Fig. showing the configuration of the original photocatalyst ingredient production process P1 in drawing 2 and drawing 3. In drawing 4, the original photocatalyst ingredient production process P1 in drawing 2 and drawing 3 The crystalline nucleus S1 for considering as the base 1 of the photocatalyst ingredient 10 is immersed in the sol solution S2 containing an organometallic compound or inorganic metallic compounds. Or the sol solution S2 which contains an organometallic compound or inorganic metallic compounds in the crystalline nucleus S1 for considering as the base 1 of the photocatalyst ingredient 10 is applied. The gelation process 31 for acquiring the pattern M3 of the photocatalyst ingredient by gelation, The solidification process 32 for drying this pattern M3 acquired according to this gelation process 31, solidifying and acquiring the solidified pattern M4, the heat treatment process 33 for obtaining the original photocatalyst ingredient M5 which has the photocatalyst crystalline 3 which heat-treats the solidified this pattern M4, and takes a columnar structure or pillar-shaped hollow structure -- since -- it is mainly constituted.

[0050] In drawing, the crystalline nucleus S1 for considering as the base 1 of the photocatalyst ingredient 10 according to the gelation process 31 It is immersed in the sol solution S2 containing an organometallic compound or inorganic metallic compounds. The sol solution S2 which contains an organometallic compound or inorganic metallic compounds in the crystalline nucleus S1 for considering as the base 1 of the photocatalyst ingredient 10 is applied, and the pattern M3 of the photocatalyst ingredient by gelation is acquired. Subsequently or according to the solidification process 32 It dries, this pattern M3 acquired according to this gelation process 31 is solidified, the solidified pattern M4 is acquired, subsequently, the pattern M4 this solidified according to the heat treatment process 33 is heat-treated, and the original photocatalyst ingredient M5 which has the photocatalyst crystalline 3 which takes a columnar structure or pillar-shaped hollow structure is obtained.

[0051] Drawing 5 is the flow Fig. having shown the process about the example which supports Pt by two kinds of photocatalyst ingredient manufacture approaches concerning this invention mentioned above. By the approach using the noble-metals compound

solution shown as a wet method in drawing, it is immersed in a hexa chloro (platinum VI) acid 6 hydrate solution, and, subsequently dries for 60 minutes at 150 degrees C, subsequently to the inside of atmospheric air, a pillar-shaped titanium oxide photocatalyst is heat-treated for 120 minutes at 450 degrees C, subsequently hydrogen reduction processing is alternatively carried out for 120 minutes in 450-degree-C ambient atmosphere, and Pt support pillar-shaped titanium oxide photocatalyst is produced. This shows twice [ about ] as many resolvability ability as this compared with the pillar-shaped titanium oxide photocatalyst which is a start raw material.

[0052] In drawing, on the other hand, Pt particle is supported with physical vapor deposition (PVD) by the spatter, and, as for a pillar-shaped titanium oxide photocatalyst, Pt support pillar-shaped titanium oxide photocatalyst is produced with it. This shows twice [ about ] as many resolvability ability as this compared with the pillar-shaped titanium oxide photocatalyst which is a start raw material.

[0053] How to produce the columnar structure photocatalyst ingredient which made Pt support with the wet method of drawing 5 is further explained to a detail.

<production of the Hara photocatalyst ingredient> -- the columnar structure photocatalyst ingredient with which the noble metals used as a start raw material are not probably supported with this invention yet is producible using an organometallic compound or inorganic metallic compounds. When producing using an organometallic compound, the titanium oxide crystal which has a columnar structure or pillar-shaped hollow structure is formed in photocatalyst ingredient support front faces, such as various kinds of substrates, such as fiber which has glass, a metal, the ceramics, or network structure, on a crystalline nucleus by putting in a crystalline nucleus into the sol solution which consists of an organometallic compound, or applying a sol solution to a crystalline nucleus, and performing solidification and heat treatment.

[0054] That is, in the solution which mixed and prepared an organic solvent, water, and an acid, stirring organometallic compounds, such as titanium tetra-isopropoxide (henceforth "TTIP"), it drops and mixes and the sol solution which consists of an organometallic compound is obtained.

[0055] Thus, a titanium oxide crystal is formed on a crystalline nucleus by applying the sol solution which is the above, and made and obtained the crystalline nucleus produced by the various producing methods to the crystalline nucleus which was immersed or was produced by the various producing methods into the obtained sol solution, and performing desiccation solidification and heat treatment. As an example, solidification is the attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, and the conditions of holding-time 2 hours, and in an electric furnace, heat treatments are the programming rate of 10 degrees C / min, the attainment temperature of 500 degrees C - 600 degrees C, and the conditions of holding-time 2 hours, and can be performed, respectively.

[0056] Among production of a crystalline germ in which the various producing methods are possible, if the approach shown in the patent application (application-for-patent 2001-181969 grade) of non-\*\*\*\* by invention-in-this-application persons is followed, production of the titanium oxide crystal film by evaporative decomposition (henceforth the "SPD method") will add an organic solvent to organometallic compounds, such as TTIP, will consider as raw material liquid, and will be performed by spraying this on photocatalyst ingredient support, such as a substrate, using spraying pyrolysis (SPD) equipment. If the concrete example of production is given, for example as raw material

liquid, an acetylacetone (it is hereafter described as "Hacac".) will be added by the mol ratio (Hacac/TTIP) 1.0 to TTIP, and it will prepare by diluting this with isopropyl alcohol and stirring it. The membrane formation conditions by SPD equipment by considering as atomizing-pressure 0.3MPa, amount of spraying 1.0 ml/sec, the spraying time amount of 0.5ml/time, the substrate temperature of 450 degrees C, and 200 counts of spraying Scanning electron microscope (it is hereafter described as "SEM".) The titanium oxide crystal film which consists of crystals with a magnitude of 30nm - 100nm can be obtained on the surface observation to depend as the crystalline nucleus, i.e., the base, for constituting the start raw material of the photocatalyst ingredient of this invention.

[0057] When using hexa chloro (platinum VI) acid 6 hydrate as a <raw material solution of noble metals to support> Pt compound, this is diluted with water and Pt solution of concentration suitable for adsorption is prepared. Concentration can be adjusted and used for example, for  $2 \times 10^{-3}$  mol/L (liter).

[0058] Raw material solution concentration can be used from the thing more than  $2 \times 10^{-5}$  mol/L (liter) extent. The particle diameter of the metal supported by the front face of a original photocatalyst ingredient can be atomized, and the effectiveness of the improvement in photocatalyst functional is acquired, so that solution concentration is low and a raw material solution is thin. Therefore, it is thought possible by changing solution concentration to control the particle diameter of noble-metals particles, such as Pt of a photocatalyst ingredient, in the range of 1 - about 10nm of numbers.

[0059] A original photocatalyst ingredient (titanium oxide photocatalyst ingredient of a columnar structure or pillar-shaped hollow structure) is immersed in the photocatalyst object supported on support, and Pt in a solution is made to adsorb into a <adsorption process-platinum adsorption process> Pt solution until it reaches at equilibrium concentration at a titanium oxide front face (equilibrium adsorption method). In addition, Pt of superfluous concentration is not adsorbed.

[0060] In order to make Pt adsorb and support on a original photocatalyst ingredient, it is also possible to carry out by the proper adsorption technique other than said equilibrium adsorption method, such as an ion-exchange method.

[0061] After supporting Pt into a <desiccation heat treatment process> Hara photocatalyst ingredient, a photocatalyst object is washed with water and Pt solution of the surplus of a original photocatalyst ingredient front face is removed. The glory catalyst object is dried on proper conditions, such as 1 etc. hour, by 150 degrees C. Subsequently, a photocatalyst object is heat-treated according to proper conditions, such as 2 etc. hours, at 450 degrees C in air. In addition, a backwashing-by-water process can be skipped.

[0062] Pt is supported to a <reduction process> titanium oxide photocatalyst, and Pt front face is in an oxidation state in the condition of having heat-treated in air. This is returned in a hydrogen ambient atmosphere. For example, quartz-glass tubing can be filled up with a photocatalyst object, and proper conditions can perform reduction processing for 2 hours using hydrogen-argon mixed gas or pure hydrogen gas etc. at 450 degrees C. The columnar structure photocatalyst ingredient by the wet method which made Pt support is producible through the above processing.

[0063]

[Example] Hereafter, although the test result by the example and the example of a comparison is explained, this invention is not limited to the following examples.

[0064] <Production of crystalline-nucleus and columnar structure photocatalyst

ingredient> neutral detergent, isopropyl alcohol, It sets on the substrate front face with pure water, using as a substrate the alkali free glass which performed washing processing, and a silica fiber filter (ADVANTEC make QR-100). By putting in a crystalline nucleus into the sol solution which consists of an organometallic compound, or applying a sol solution to a crystalline nucleus, and performing solidification and heat treatment, the titanium oxide crystal which has pillar-shaped hollow structure was formed on the crystalline nucleus, and it considered as the titanium oxide substrate and the titanium oxide filter, respectively. Catalyst support area was set to 75mmx75mm, and the amount of titanium oxide support was set to about 0.1g. In addition, it considered as the same catalyst support area and the amount of titanium oxide support below.

[0065] As the adjustment approach of the sol solution which consists of an organometallic compound, 1,3-butanediol:35g, H<sub>2</sub>O:0.4g, and nitric-acid:0.5g were mixed, and it considered as the solution, and it was dropped, stirring titanium tetra-isopropoxide (it being hereafter described as "TTIP".) 5g in this solution, and stirred in ordinary temperature after that for 4 hours, and the sol solution was obtained.

[0066] Thus, the titanium oxide crystal was formed on the crystalline nucleus by applying the sol solution which is the above, and made and obtained the crystalline nucleus produced by the various producing methods to the crystalline nucleus which was immersed or was produced by the various producing methods into the obtained sol solution, and performing desiccation solidification and heat treatment. Solidification was performed in the dryer on the attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, and the conditions of holding-time 2 hours. Heat treatment was performed in the electric furnace on the programming rate of 10 degrees C / min, the attainment temperature of 500 degrees C - 600 degrees C, and the conditions of holding-time 2 hours.

[0067] The production approach of the titanium oxide crystal film by the SPD method was prepared as follows among production of the crystalline germ by the various producing methods according to the approach shown in the patent application (application-for-patent 2001-181969 grade) of non-\*\*\*\* by invention-in-this-application persons. Namely, raw material liquid added the acetylacetone (it is hereafter described as "Hacac".) by the mol ratio (Hacac/TTIP) 1.0 to TTIP, and prepared it by diluting this with isopropyl alcohol and stirring it. atomizing-pressure 0.3MPa, amount of spraying 1.0 ml/sec, the spraying time amount of 0.5ml/time, the substrate temperature of 450 degrees C, and 200 counts of spraying, the membrane formation conditions by spraying pyrolysis (SPD) equipment ( YKII Made from a Makeup) came out, and were performed. It was checked that the titanium oxide crystal film produced by the SPD method is constituted from a crystal with a magnitude of 30nm - 100nm by the surface observation by the scanning electron microscope (it is hereafter described as "SEM").

[0068] Raw material solution hexa chloro (platinum VI) acid 6 hydrate (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O, - best made from the Kanto chemistry) of the noble metals of which <support of noble metals by wet method> 1. support is done was diluted with distilled water, and concentration was adjusted to 2x10<sup>-3</sup> mol/L (liter).

[0069] 2. In the adsorption process-platinum adsorption process Pt solution, it was immersed and the above-mentioned titanium oxide substrate with which it comes to support a original titanium oxide photocatalyst ingredient, and the titanium oxide filter were left for 24 hours. Pt in a solution was made to adsorb by this actuation until it arrived at a titanium oxide front face at equilibrium concentration.



[0070] 3. After supporting Pt in a desiccation heat treatment process titanium oxide substrate and a titanium oxide filter, pure water washed these and Pt solution of the surplus of a original photocatalyst ingredient front face was removed. Then, it was made to dry at 150 degrees C for 1 hour, and, subsequently heat-treated at 450 degrees C in air for 2 hours.

[0071] 4. Pt was supported to the reduction process titanium oxide photocatalyst, and in the condition of having heat-treated in air, since Pt front face was in an oxidation state, it returned this in the hydrogen ambient atmosphere. Quartz-glass tubing was filled up with the titanium oxide substrate and the titanium oxide filter, and reduction processing was carried out by 10 capacity % hydrogen-argon mixed gas at 450 degrees C for 2 hours.

[0072] < example 1 With the Pt support photocatalyst ingredient > above-mentioned wet method by the wet method, the pillar-shaped hollow titanium oxide photocatalyst ingredient was made to support Pt, and the titanium oxide substrate and titanium oxide filter ("henceforth a titanium oxide substrate etc.") of this example were produced.

However, processing of a reduction process was not performed. The obtained photocatalyst ingredient is expected that Pt particle with a particle size of about 1-50nm is supported by the titanium oxide crystal front face of pillar-shaped hollow structure.

[0073] < example 2 With the Pt support photocatalyst ingredient > above-mentioned wet method by the wet method including a reduction process, the pillar-shaped hollow titanium oxide photocatalyst ingredient was made to support Pt, and the titanium oxide substrate of this example etc. was produced. The reduction process was processed in this example. The obtained photocatalyst ingredient is expected that Pt particle with a particle size of about 1-50nm is supported by the titanium oxide crystal front face of pillar-shaped hollow structure.

[0074] < example 3 By the Pt support photocatalyst ingredient > PVD by PVD, the pillar-shaped hollow titanium oxide photocatalyst ingredient was made to support Pt, and the titanium oxide substrate and titanium oxide filter of this example were produced. The spatter using RF magnetron sputtering system (Japanese Vacuum technology, SH-350 EL-T06) performed. The membrane formation interior of a room was made to counter Pt target, and said titanium oxide substrate with which it comes to support the titanium oxide photocatalyst ingredient of pillar-shaped hollow structure was laid in it. Pt target of 99.99% or more of target purity was used for the target. After exhausting the membrane formation interior of a room to 10Pa with an oil sealed rotary pump, it exhausted with the turbo molecular pump and the membrane formation interior of a room was made into the predetermined degree of vacuum. Subsequently, argon gas of 99.999% or more of purity was introduced, and the membrane formation interior of a room was made into the argon ambient atmosphere. At this time, whenever [ closing motion / of an introductory quantity of gas flow and a main valve ] was adjusted so that it might become predetermined argon gas pressure (spatter pressure). And the front face was made to support Pt particle, impressing power to Pt target by DC power supply, performing sputtering of Pt, and rotating the laid titanium oxide substrate by rotational-speed 3rpm. Since not formation of Pt film but support of Pt particle was the purpose, it processed in a short time for 3 minutes. The obtained photocatalyst ingredient is expected that Pt particle with a particle size of about 1-50nm is supported by the titanium oxide crystal front face of pillar-shaped hollow structure.

[0075] Example 1 of < comparison Pillar-shaped hollow structure photocatalyst

ingredient > which does not carry out Pt support The titanium oxide substrate of the pillar-shaped hollow structure where above-mentioned Pt particle support processing is not performed etc. was made into the example 1 of a comparison.

[0076] Example 2 of < comparison The powdered photocatalyst ingredient (product made from Japanese Aerosil P-25) of commercial powdered photocatalyst ingredient > marketing was made into the example 2 of a comparison. This was constituted from the titanium oxide particle with a particle size of about 20-30nm by the surface observation using SEM.

[0077] The producing method outline of each example and the example of a comparison is shown in Table 1.

[0078]

[Table 1]

	酸化チタン光触媒の種類	貴金属担持処理の有無および担持方法
実施例1	柱状中空酸化チタン光触媒	湿式法にてPt担持 H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ・6H <sub>2</sub> O溶液に浸漬 →乾燥(150℃、60min) →熱処理(450℃、120min 大気中)
実施例2	柱状中空酸化チタン光触媒	湿式法にてPt担持 H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ・6H <sub>2</sub> O溶液に浸漬 →乾燥(150℃、60min) →熱処理(450℃、120min 大気中) →還元処理(450℃、120min H <sub>2</sub> -Ar雰囲気中)
実施例3	柱状中空酸化チタン光触媒	物理的蒸着法にてPt担持 スパッタリング法にてPt担持
比較例1	柱状中空酸化チタン光触媒	Pt担持なし
比較例2	粉末状光触媒	Pt担持なし

[0079] As evaluation of the <characterization approach> photocatalyst function, the decomposition trial of the acetaldehyde which is harmful matter was carried out. After the test method first put the produced titanium oxide photocatalyst object (catalyst support area 75mmx75mm, 0.1g of titanium oxide support \*\*\*\*) into the glass container of volume 20L (liter) and permuted the inside of a container by the controlled atmosphere, it poured in acetaldehyde gas into the container so that it might be set to 20 ppm. Next, germicidal lamp glass with a wavelength of 254nm was irradiated at the titanium oxide photocatalyst object, and the time amount taken to set the acetaldehyde concentration in a container to 1 ppm or less was measured with the gas monitor. SEM performed surface observation of the produced titanium oxide photocatalyst object. 0.03% (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) of carbon dioxide gas and the remainder of the gas presentation of the used controlled atmosphere (Nippon Sanso Corp. make) are moisture 78% [ of nitrogen ], 21% [ of oxygen ], and argon 0.9%.

[0080] The characterization result in each example and the example of a comparison is shown in Table 2.

[0081]

[Table 2]

	アセトアルデヒド分解時間 (20ppm→1ppm以下になる までの時間)
実施例1	8min
実施例2	6min
実施例3	6min
比較例1	15min
比較例2	28min

[0082] The result of Table 2 shows the following things. It was checked by SEM observation that the example 1 of a comparison which is the titanium oxide crystall luminescence catalyst ingredient of pillar-shaped hollow structure, and has not performed Pt particle support processing forms the aggregate which consists of a photocatalyst crystalline which is a pillar-shaped hollow crystal with a height [ of 3000-5000nm ] and a width of 300-500nm. Even if the resolving time of an acetaldehyde was 15min and it was the thing of the phase which a decomposition duration is shortened by about 1/2 as compared with the example 2 of a comparison mentioned later, and whose decomposition effectiveness improves even twice [ about ], and does not apply the noble-metals particle support technique of this invention, resolvability ability was fully higher than the conventional technique, and it was already shown that it is what has the photocatalyst function of high activity.

[0083] As for the example 2 of a comparison which is a powder-like photocatalyst ingredient, it was checked by SEM observation that many titanium oxide particles with a particle size of 20-30nm exist. The resolving time of an acetaldehyde was 28min.

[0084] Examples 1-3 are titanium oxide crystall luminescence catalyst ingredients which have pillar-shaped hollow structure, and make the front face of the titanium oxide crystall luminescence catalyst of pillar-shaped hollow structure support Pt particle with a particle size of 1-50nm by performing above-mentioned noble-metals support processing to the above-mentioned examples 1 and 2 of a comparison. The result of each example is shown below.

[0085] An example 1 is the photocatalyst ingredient which made the titanium oxide photocatalyst of pillar-shaped hollow structure support Pt particle with a wet method. The obtained photocatalyst ingredient is expected that Pt particle with a particle size of about 1-50nm is supported by the titanium oxide crystal front face of pillar-shaped hollow structure.

[0086] The time amount which takes acetaldehyde gas with a concentration [ in

predetermined volume space ] of 20 ppm to decrease to 1 ppm or less, i.e., the resolving time of an acetaldehyde, is 8min, and as compared with 28min of the example 2 of a comparison, the resolving time could be shortened or less to 1/3, and decomposition effectiveness was able to improve to 3 or more times, and was able to improve the property of the conventional technique very greatly. Moreover, even if compared with 15min of the example 1 of a comparison, the resolving time could be shortened to about 1/2, decomposition effectiveness could improve even twice [ about ], the property of the titanium oxide photocatalyst ingredient of the pillar-shaped hollow structure by the invention-in-this-application persons made previously could also be improved sharply, resolvability ability was very high, and it was shown that it is the photocatalyst ingredient which has the photocatalyst function of high activity.

[0087] An example 2 is the photocatalyst ingredient which made the titanium oxide photocatalyst of pillar-shaped hollow structure support Pt particle with a wet method including reduction processing. The obtained photocatalyst ingredient is expected that Pt particle with a particle size of about 1-50nm is supported by the titanium oxide crystal front face of pillar-shaped hollow structure.

[0088] The time amount which takes acetaldehyde gas with a concentration [ in predetermined volume space ] of 20 ppm to decrease to 1 ppm or less, i.e., the resolving time of an acetaldehyde, is 6min, and as compared with 28min of the example 2 of a comparison, the resolving time could be shortened about [ of a quadrant - 5 minutes ] to one, and decomposition effectiveness was able to improve to about about 4 to 5 times, and was able to improve the property of the conventional technique very greatly.

Moreover, even if compared with 15min of the example 1 of a comparison, the resolving time could be shortened to 2/5, decomposition effectiveness could improve even by 2.5 times; the property of the titanium oxide photocatalyst ingredient of the pillar-shaped hollow structure by the invention-in-this-application persons made previously could also be improved sharply, resolvability ability was very high, and it was shown that it is the photocatalyst ingredient which has the photocatalyst function of high activity.

[0089] Moreover, the property of an example 2 also endures the resolvability ability of an example 1, and it was shown by reduction processing of the noble metals supported with noble-metals particle support processing by the titanium oxide photocatalyst front face that a photocatalyst function becomes the thing of high sensitivity further.

[0090] An example 3 is the photocatalyst ingredient which made the titanium oxide photocatalyst of pillar-shaped hollow structure support Pt particle by the spatter which is one of the PVD. The obtained photocatalyst ingredient is expected that Pt particle with a particle size of about 1-50nm is supported by the titanium oxide crystal front face of pillar-shaped hollow structure.

[0091] The time amount which takes acetaldehyde gas with a concentration [ in predetermined volume space ] of 20 ppm to decrease to 1 ppm or less, i.e., the resolving time of an acetaldehyde, is 6min, and as compared with 28min of the example 2 of a comparison, the resolving time could be shortened about [ of a quadrant - 5 minutes ] to one, and decomposition effectiveness was able to improve to about about 4 to 5 times, and was able to improve the property of the conventional technique very greatly.

Moreover, even if compared with 15min of the example 1 of a comparison, the resolving time could be shortened to 2/5, decomposition effectiveness could improve even by 2.5 times, the property of the titanium oxide photocatalyst ingredient of the pillar-shaped

hollow structure by the invention-in-this-application persons made previously could also be improved sharply, resolvability ability was very high, and it was shown that it is the photocatalyst ingredient which has the photocatalyst function of high activity.

[0092] Although Pt was used as support noble metals in the examples 1-3, in addition even if it makes Pd, Au, Ir, Rh, and Ru support on the surface of a photocatalyst, high activation of a photocatalyst function can be attained. This is check ending by experiment.

[0093] In addition, characterization performed other organic compounds not only for an acetaldehyde but for toluene, a xylene, styrene, a trimethylamine, etc., and it was checked that the photocatalyst ingredient of noble-metals support of this invention has the same resolvability ability as the case of an acetaldehyde and the photocatalyst function of high activity also in these.

[0094]

[Effect of the Invention] According to the photocatalyst ingredient concerning this invention, since it is constituted as mentioned above, the photocatalyst function of very high activity can be attained. Moreover, there are no scattering and omission of a photocatalyst ingredient, and handling is easy, it is easy to include in an environmental purge etc., and a manufacturing cost can be reduced.

[0095] By the photocatalyst function of very high activity, the photocatalyst ingredient furthermore applied to this invention has remarkable effectiveness in a clarification function, an antibacterial function, a deodorization function, an antifouling function, etc., and can apply it to environmental purges, such as various air-conditioning equipment or the Shimizu machines, such as an air cleaner, a deodorization machine, and an air conditioning machine, and a water quality purification device, widely.